

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**Departamento de Física Atómica, Nuclear y Molecular**



**DISOCIACIÓN MULTIFÓNICA INFRARROJA DEL  
BROMURO DE VINILO: ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO  
Y EN TIEMPO REAL**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**

**Bousselham Samoudi**

Bajo la dirección de los doctores  
Magna Santos Greve y Luis Díaz Sol

**Madrid, 2008**

• **ISBN: 978-84-692-2778-7**

**©Bousselham Samoudi, 2008**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA,**  
**MOLECULAR Y NUCLEAR**

***DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA INFRARROJA DEL  
BROMURO DE VINILO. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO Y  
EN TIEMPO REAL***

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas presentada por  
**BOUSSELHAM SAMOUDI**

Directores:  
Dra. Magna Santos Greve y Dr. Luis Díaz Sol

Departamento de Espectroscopia Vibracional y Procesos Multifotónicos  
Instituto de Estructura de la Materia.  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Madrid, 2008

## AGDADECIMIENTOS

La realización de esta memoria se ha llevado a cabo tras varios años de dedicación y esfuerzo. Muchas personas e instituciones se han colaborado de una forma u otra en este trabajo de investigación a las que quisiera dedicar mis agradecimientos.

En primer lugar, la palabra agradecimiento se queda corta en el caso de mis Directores de Tesis Magna Santos Greve y Luis Díaz Sol, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo, por sus enseñanzas, su paciencia, la confianza depositada en mí, por haberme dado la oportunidad de iniciar mi formación en el campo de la Investigación y por poder contar con su cariño.

Las personas del Departamento de Espectroscopia Vibracional y Procesos Multifotónicos han mostrado siempre dispuestos a echar una mano y colaborar. Juan Alberto que fue una ayuda constante y, una fuente de ideas inagotable para resolver temas relacionados con la cinética e informática. José Vicente, Juanita, Concha, Santiago, José Antonio, María Luisa, Marina, Soto, Pedro Carmona, Pedro González, Luis Garay y Guillermo han tenido siempre palabras amables y una disposición abierta que me han motivado en tiempos difíciles. Y no puedo excluir de este grupo a José María, aunque ya no esté con nosotros.

Quiero expresar mi gratitud al Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, y a la Secretaría de Estudiantes de la Universidad Complutense de Madrid, en donde siempre he encontrado todas las facilidades para resolver temas burocráticos. En particular debo mencionar al Dr. Francisco Blanco Ramos, tutor de esta Tesis.

Al Profesor Eusebio Bernabeu Martínez, del Departamento de Óptica, le tengo que agradecer por facilitarme el contacto con el Departamento de Espectroscopia Vibracional y Procesos Multifotónicos del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC.

En el Instituto hay muchas personas cuya labor es maravillosa. Ellas son las dos Marisas, Paz, Paquita, Sole, Bartolo, Félix, Benito, Antonio Montero, Nico, Javier, Pedro Durán y el resto de las personas de talleres y mantenimiento. A todos ellos mi más sincero agradecimiento. Igualmente al personal de secretaría, Concha, Pilar y compañía, y al de la Biblioteca de Óptica.

En el Instituto de Rocasolano hay muchísima gente a la que me siento agradecido, pero pocos merecen un lugar destacado. En primer lugar Mohamed Oujja

que, gracias a su constante ánimo y su ayuda ofrecida en varias ocasiones, he podido superar los momentos más difíciles. Sin la ayuda de Esperanza y Teresa en la Biblioteca, Guillermo y Pedro en el taller mecánico este trabajo no habría sido posible. También debo agradecer a Margarita y Marta por fomentar nuestro interés por el Bromuro de vinilo, y por brindarnos esta molécula, además de la prestación del Pellin-Broca y varios filtros. También debo agradecer a Rosa Becerra por sus aportaciones interesantes en cinética, a Jesús Sainz por facilitarnos la muestra de Fullerenos Sintéticos, a Pilar por facilitarnos la nieve carbónica.

Igualmente quisiera agradecer a Alicia Pons por prestarnos la lámpara de tungsteno.

En cuanto a la colaboración con la Universidad Abdelmalek Essaadi de Tetuán (Marruecos), me siento agradecido a los hermanos profesores Hassan Asselman y Adil Asselman por la ayuda ofrecida.

Me considero muy afortunado de formar parte del grupo de becarios del Departamento. Con Arancha, Laura, Mariam y Maria Vega he compartido las ilusiones y decepciones del trabajo. A Luis le tengo un cariño especial, además de compartir espacio y laboratorio, he perfeccionado mi castellano y me he enriquecido como persona. No puedo olvidarme de Luis Miguel Gallego que cambió ya hace mucho su rumbo.

A mis padres, mis hermanos por ser mi mayor apoyo, sin los cuales esta tesis no sería posible. A Chaimaa y a la pequeña Marwa los agradecimientos serán escasos.

# RESUMEN

La presente memoria aborda el análisis de proceso de disociación molecular por absorción multifotónica en el infrarrojo, que son de interés en varias aplicaciones tecnológicas. El estudio se centra en la molécula de Bromuro de Vinilo ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$ ), así como en los distintos fragmentos subproductos de su disociación.

Básicamente se trata de un trabajo experimental en que se han empleado una multitud de técnicas instrumentales espectroscópicas y de diagnóstico. Entre otras cabe citar la Fluorescencia Inducida por Láser (LIF), sintonizable tanto en el visible como en el UV, como técnica fundamental complementada por la Luminiscencia Espontánea Visible e Infrarroja, empleadas para el estudio en tiempo real de radicales producidos en el proceso de disociación, además se ha recurrido a la Espectroscopia Infrarroja de absorción (FTIR) y la Espectroscopia Raman para el estudio y la caracterización de los depósitos sólidos. De este modo se ha obtenido una abundante información sobre la composición y estado de excitación de los productos formados en el proceso, el mecanismo de disociación del  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$  y finalmente la cinética del proceso. El estudio se ocupa además de analizar el efecto de las condiciones ambientales como presión, temperatura y presencia de otras especies.

Por otra parte el trabajo no se limita a presentar los resultados experimentales, sino que también se ocupa de su interpretación. Cabe destacar el uso de una modelización que aporta velocidades de disociación del  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$ , de relajación del  $\text{C}_2\text{H}_2$  y de desaparición del  $\text{C}_2$ .

## PALABRAS CLAVE:

Disociación Multifotónica Infrarroja, Fluorescencia Inducida por Láser, Espectroscopia de Emisión.

# ÍNDICE GENERAL

<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1 PROCESOS DE DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA EN EL INFRARROJO.....</b>	<b>1</b>
I.1.1 DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE EXCITACIÓN Y DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICOS EN EL INFRARROJO.....	6
I.1.2 COMPORTAMIENTO DE LAS MOLÉCULAS FRENTE AL PROCESO DE ABSORCIÓN.....	10
<b>I.2 MECANISMOS COLISIONALES QUE INFLUYEN EN LA DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA INFRARROJA.....</b>	<b>11</b>
I.2.1 PROCESOS QUE AUMENTAN EL RENDIMIENTO.....	12
I.2.1.1 Intercambio energético del tipo R/V-T.....	12
I.2.1.2 Intercambio energético del tipo V-V'.....	12
I.2.2 MECANISMOS QUE INHIBEN EL RENDIMIENTO.....	13
<b>I.3 TÉCNICAS DE DETECCIÓN.....</b>	<b>14</b>
I.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	14
I.3.2 LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA VISIBLE.....	16
I.3.3 LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA.....	18
I.3.4 FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER.....	19
<b>I.4 ANTECEDENTES EN EL ESTUDIO DE LA DISOCIACIÓN DEL BrV.....</b>	<b>23</b>
<b>I.5 OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
 <b>II. SISTEMAS EXPERIMENTALES.....</b>	 <b>28</b>
<b>II.1 SISTEMAS LÁSER.....</b>	<b>28</b>
II.1.1 LÁSERES INFRARROJOS.....	28
II.1.1.1 Características temporales del haz infrarrojo.....	31
II.1.1.2 Características espaciales del haz infrarrojo.....	33
II.1.1.3 Energía y fluencia.....	34
II.1.2 LÁSER DE N <sub>2</sub> .....	37
II.1.3 LÁSER DE COLORANTE.....	38
II.1.4 UNIDAD DE GENERACIÓN DEL SEGUNDO ARMÓNICO.....	41
<b>II.2 DETECTORES.....</b>	<b>42</b>
<b>II.3 SISTEMAS DE DETECCIÓN.....</b>	<b>43</b>

II.3.1	LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA VISIBLE E INFRARROJA.....	43
II.3.2	FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER.....	46
II.3.3	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.- ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	50
II.4	CALIBRADO DE SISTEMA DE DETECCIÓN MONOCROMADOR- FOTOMULTIPLICADOR.....	52
II.5	CÉLULAS DE FOTÓLISIS.....	54
II.6	MOLÉCULAS SELECCIONADAS.....	57
II.7	ERRORES.....	59
III.	DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS FINALES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FTIR. ANÁLISIS RAMAN DE LOS DEPÓSITOS PRODUCIDOS.....	62
III.1	ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS GASEOSOS FINALES Y DE LOS DEPÓSITOS SÓLIDOS PRODUCIDOS POR ESPECTROSCOPIA FTIR.....	62
III.2	ANÁLISIS RAMAN DE LOS DEPÓSITOS SÓLIDOS FORMADOS EN LA DMFIR DEL BrV.....	65
IV.	DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE ESPECIES TRANSITORIAS FORMADAS EN LA DMFIR DEL BrV.....	74
IV.1	LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA VISIBLE.....	74
IV.1.1	ESTUDIO DE LOS PERFILES TEMPORALES DE LA SEÑAL DE EMISIÓN.....	74
IV.1.4	PROCESOS COLISIONALES DE LA DMFIR DEL BrV.....	88
IV.1.5	INFLUENCIA DEL Ar EN LA PRODUCCIÓN DE $C_2(d^3\Pi_g)$ .....	94
IV.1.6	ESPECTRO DE EMISIÓN EN PRESENCIA DE Ar.....	100
IV.2	LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA.....	102
IV.2.1	PERFILES TEMPORALES DE LA LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA.....	102
IV.2.2	DEPENDENCIA DE LA LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA CON LA PRESIÓN.....	105
IV.2.3	DEPENDENCIA DE LA LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA CON LA FLUENCIA.....	110

IV.2.4	EFFECTO DE LAS COLISIONES CON Ar EN LA LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA.....	112
<b>IV.3</b>	<b>FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER.....</b>	<b>119</b>
IV.3.1	ESTUDIO DEL $C_2(a^3\Pi_u)$ .....	119
IV.3.1.1	Perfiles temporales de las señales LIF.....	119
IV.3.1.2	Espectro de excitación. Cálculo de la temperatura vibracional y rotacional.....	120
IV.3.1.3	Evolución temporal de la población del fragmento $C_2(a^3\Pi_u)$ .....	129
IV.3.1.4	Estudio del $C_2(a^3\Pi_u)$ con la presión del BrV.....	131
IV.3.1.5	Tiempo de vida del $C_2(d^3\Pi_u)$ .....	135
IV.3.1.6	Influencia del Ar en la producción de $C_2(a^3\Pi_u)$ .....	138
IV.3.1.7	Espectro de excitación en presencia de Ar.....	145
IV.3.1.8	Estudio de la DMFIR del BrV en presencia de gas poliatómico $CF_2HCl$ .....	146
IV.3.1.8.1	Estudio con irradiación monocromática infrarroja.....	147
IV.3.1.8.1.1	Identificación de los productos finales de la DMFIR del BrV en presencia de $CF_2HCl$ .....	147
IV.3.1.8.1.2	Estudio en tiempo real. Cinética del $C_2(a^3\Pi_u)$ .....	150
IV.3.1.8.2	Estudio con irradiación dicromática infrarroja.....	157
IV.3.1.8.2.1	Efecto del calentamiento del $CF_2HCl$ en la producción del $C_2(a^3\Pi_u)$ .....	157
IV.3.2	ESTUDIO DEL $CH(A^2\Delta)$ .....	164
IV.3.2.1	Espectro de excitación.....	164
IV.3.2.2	Perfiles temporales de las señales LIF.....	165
IV.3.2.3	Estudio con la presión del $CH(X^2\Pi)$ .....	168
IV.3.3	ESTUDIO DEL $\tilde{A}C_2H_2$ .....	169
IV.3.3.1	Espectro de dispersión LIF del $C_2H_2$ en el UV obtenido en la DMFIR del BrV y del CES.....	170
IV.3.3.2	Estudio del $\tilde{A}C_2H_2$ con la presión del BrV y del CES.....	175
IV.3.3.3	Espectro de dispersión LIF del $C_2H_2$ en el UV producido en la irradiación del $C_2H_2$ en presencia del $SF_6$ .....	179
IV.3.3.4	Estudio del $\tilde{A}C_2H_2$ con la presión de la mezcla $C_2H_2/SF_6$ .....	181
IV.3.3.5	Espectro de emisión en el visible obtenido en la disociación del $C_2H_2$ en presencia $SF_6$ .....	182
IV.3.3.6	Evolución temporal de la densidad de estados del fragmento $C_2(a^3\Pi_u)$	



	producido en la irradiación de la mezcla $C_2H_2/SF_6$ .....	184
<b>IV.4</b>	<b>MECANISMOS DE DISOCIACIÓN DEL BrV</b> .....	187
<b>V.</b>	<b>MODELO CINÉTICO</b> .....	192
<b>V.1</b>	<b>MODELO CINÉTICO DE LA DMFIR DEL BrV EN PRESENCIA DE Ar</b> .....	192
<b>V.2</b>	<b>RESULTADOS DEL MODELO CINÉTICO</b> .....	199
	<b>CONCLUSIONES</b> .....	206
	<b><i>BIBLIOGRAFÍA</i></b> .....	210

# **I. INTRODUCCIÓN.**

## **I.1 PROCESOS DE DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA EN EL INFRARROJO.**

La disociación multifotónica infrarroja (DMFIR) además de ser un proceso elemental de interacción radiación-materia, presenta una importancia considerable en el campo de la física y la química. En el proceso, la energía del campo electromagnético absorbida por la molécula a través de un modo activo se transforma en energía interna de la misma, y si esta energía supera la barrera de potencial vibracional, se puede producir la disociación o fotofragmentación. Los estudios de la dinámica de fotodisociación, por lo tanto, investigan la naturaleza de los procesos físico-químicos de la ruptura.

La principal razón que contribuyó al fuerte aumento en la investigación, a partir de los años setenta, fue la posible utilidad del proceso de la DMFIR en la inducción de reacciones químicas selectivas. Este proceso se basa en la posibilidad de depositar energía en un modo vibracional de una molécula asociado a una determinada coordenada de reacción. De esta forma puede esperarse que la ruptura de la molécula se produzca según el canal de disociación correspondiente a dicha coordenada, pudiendo cambiar dicho canal al variar el modo vibracional elegido para la excitación. Algunas experiencias iniciales [Dev76] parecieron confirmar estas esperanzas, pero trabajos posteriores pusieron en duda estas primeras interpretaciones [Sud79] [Sud80] [Ash81]. La consecución de este objetivo pasa por un conocimiento detallado de los procesos que tienen lugar en el cuasicontinuo vibracional. En este aspecto cabe citar los trabajos realizados por Letokhov y colaboradores [Mak98] [Lok99] acerca de las transiciones entre el nivel vibracional fundamental y los niveles del cuasicontinuo, y entre los propios niveles del cuasicontinuo.

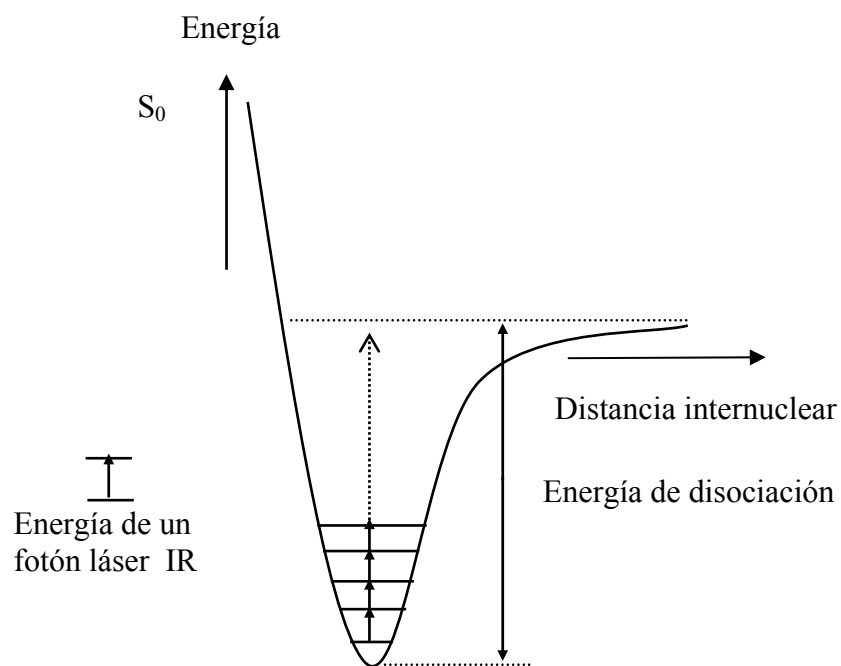
En los procesos de DMFIR la formación de las especies excitadas no es instantánea sino que dura, por lo menos, el tiempo que dura el pulso láser. Los procesos que tienen lugar únicamente durante el tiempo del pulso IR son [Ish83]: a) excitación y disociación multifotónica directa de la molécula padre y b) excitación y disociación multifotónica de especies vibracionalmente excitadas por transferencia de energía V–V

durante el pulso láser. Los procesos que pueden tener lugar durante el pulso y una vez transcurrido éste son: c) excitación y disociación multifotónica vía transferencia V–V de energía entre moléculas excitadas previamente de forma moderada por el láser, y d) procesos térmicos.

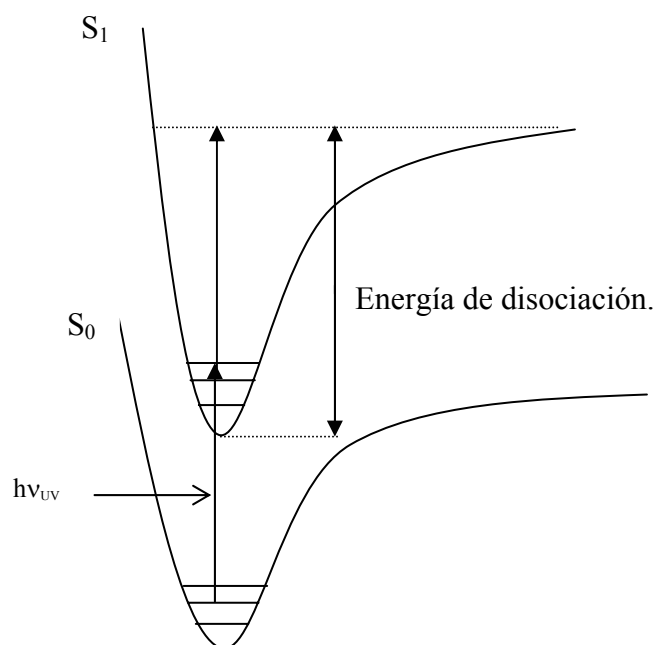
La absorción y la disociación inducida por irradiación infrarroja tienen lugar mediante procesos diferentes a los inducidos por absorción ultravioleta (UV) o descomposición térmica. La DMFIR procede habitualmente en el estado electrónico fundamental absorbiendo vibracionalmente un número elevado de fotones (típicamente  $\geq 10$ ), alcanzando así el canal de energía mínimo o energías vibracionales por encima del umbral de disociación, transfiriéndose, en este caso, el exceso de energía a los productos de disociación.

La descomposición térmica tiene lugar mediante el canal de energía mínima, aunque los efectos de las paredes en este proceso pueden hacerse dominantes, sin embargo, estos efectos no ocurren en la DMFIR. Cuando en el proceso de la DMFIR todas las moléculas en el volumen irradiado están en equilibrio termodinámico, el mecanismo de disociación no difiere del térmico, a este efecto se le denomina disociación fototérmica. Es importante mencionar que en estos casos, el proceso de la DMFIR presenta una clara ventaja frente a la disociación térmica y es la posibilidad de estudiar el proceso de disociación en tiempo real. De otra parte, al contrario de la DMFIR, la disociación multifotónica ultravioleta (DMFUV) tiene lugar fundamentalmente en el estado electrónico excitado mediante la absorción de 1 hasta 3 fotones, lo que induce transiciones electrónicas que llegan a producir la fotodisociación molecular.

En las **Figuras I.1(a)** y **I.1(b)** se muestran los procesos que diferencian la DMFIR de la DMFUV.



**Figura I.1(a):** Procesos de excitación y disociación que gobiernan en la DMFIR.



**Figura I.1(b):** Procesos de excitación y disociación en el UV.

Prácticamente, en todos los casos estudiados, se ha encontrado que la molécula se disocia, en general, por el canal de disociación con energía más baja. Esto se debe a que la redistribución intramolecular de la energía entre el modo acoplado con el campo láser y las demás vibraciones de la molécula, es un proceso muy rápido (típicamente entre  $10^{-13}$  y  $10^{-11}$  s). Los tiempos característicos ( $\approx$ ps) [Uze91] son mucho más cortos que los tiempos de excitación y disociación inducidos con los pulsos infrarrojos de anchura temporal del orden de 100 ns con lo que desapareció, en principio, la posibilidad de inducir una ruptura selectiva.

Debido a esta rápida termalización, el estudio teórico en el cuasicontinuo vibracional en el proceso de la excitación MFIR se basa, actualmente, en el uso de pulsos IR con anchuras temporales ultracortas en el dominio de los picos y femtosegundos. En el plano experimental podemos citar entre otros el trabajo de Windhorn [Win02], que disocia moléculas organometálicas, tales como  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$  y  $\text{Fe}(\text{CO})_6$ , empleando pulsos en la región de 5  $\mu\text{m}$  de 150 fs de duración, el metal se libera y el grupo carbonilo se transforma en CO libre que se detecta mediante espectroscopia IR. Los autores han inferido que solo participan algunos modos vibracionales en el proceso de excitación. En el dominio de los pulsos ultracortos (femtosegundos) Zewail y colaboradores [Zew96] [Kim03] han sido pioneros en el desarrollo de sistemas experimentales que permiten el seguimiento en tiempo real de reacciones químicas en la escala que les caracteriza. Para ello, emplean espectroscopia de masas con resolución temporal en el dominio de los femtosegundos para clarificar los caminos de reacción de varias moléculas [Sol03]. Con una secuencia de tiempo apropiado, el mismo grupo [Sri03] pudo descifrar la estructura molecular, tomando imágenes en cuatro dimensiones de espacio y tiempo, con una resolución de 0.01 Å y 1 ps respectivamente. Con los nuevos límites de esta escala proporcionan un medio para la determinación de la estructura de moléculas transitorias.

La demanda del uranio enriquecido como fuente de energía en los reactores de fisión nuclear provocó un aumento importante de las investigaciones de los métodos más eficientes y económicos de separación isotópica. La idea de la fotoquímica selectiva como herramienta de la separación isotópica de uranio vía láser infrarrojo, se remonta a los años cuarenta en el Proyecto de Manhattan [Ure43]. Weitz y colaboradores [Cue83] observaron enriquecimiento del  $^{235}\text{U}$  mediante la irradiación del  $\text{U}(\text{OCH}_3)_6$ . En general la separación isotópica del  $^{235}\text{U}$  basada en la DMFIR no muestra

alta selectividad por la congestión espectral. En este campo varios autores han aplicado la DMFIR a la producción selectiva de diferentes isótopos [Yok04] [Kos06] consiguiéndose altas eficiencias en algunos casos, por ejemplo en la separación de los isótopos del silicio  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{30}\text{Si}$  a partir del  $\text{Si}_2\text{F}_6$  y del  $\text{CH}_3\text{SiF}_3$ . El  $^{28}\text{Si}$  así obtenido muestra mayor conductividad térmica que el silicio natural [Kom03] [Ruf00]. A pesar del tiempo transcurrido y los enormes recursos empleados aún no se ha puesto en marcha ningún proceso industrial de enriquecimiento isotópico basado en la DMFIR. En algunos casos sí se han desarrollado prototipos en laboratorios que pueden ser económicamente rentables, como por ejemplo en la separación del deuterio para la producción de agua pesada [Iva90] o el enriquecimiento del  $^{13}\text{C}$  a través del  $\text{CF}_2\text{HCl}$  [Mat05]. Hay además una serie de isótopos de elementos ligeros, tales como  $^6\text{Li}$  y  $^{10}\text{B}$  que pueden ser de importancia en la producción de energía por fusión nuclear. Hoy en día, las mayores perspectivas de la DMFIR aplicada a la separación se centran en la obtención de cantidades significativas de isótopos estables tales como el  $^{18}\text{O}$  o  $^{33}\text{S}$  para aplicaciones especializadas como puede ser la investigación médica o biológica [Laz96] [Kel93].

Otra de las aplicaciones de la DMFIR muy empleada en la actualidad es el análisis de las reacciones secundarias que tienen lugar entre los radicales libres y otros intermediarios formados en los procesos primarios de disociación. Una parte de información de la que disponemos acerca de los mecanismos y las constantes de reacción de procesos elementales inducidos mediante DMFIR se ha obtenido a partir de estudios espectroscópicos y medidas ópticas en tiempo real [Mar92].

Igualmente hoy día la DMFIR se utiliza para aplicaciones técnicas como la fabricación de microchips, donde se emplea el  $^{28}\text{Si}$ , o en el tratamiento de superficies para aplicaciones especialmente en microelectrónica [Kom03]. La ventaja de la DMFIR está en que produce una alta concentración de radicales excitados vibracionalmente muy localizada en el espacio y en el tiempo. De esta forma, la energía se deposita sólo en el volumen irradiado por el láser, permaneciendo el resto del sistema a la temperatura deseada. Estas características son de gran interés en los procesos de fabricación de elementos semiconductores. Citamos por ejemplo la deposición de láminas delgadas inducida por la DMFIR [Her89] [Día93] [Día94]. Hoy en día la producción de materiales nanoestructurados mediante DMFIR es de gran interés. Citamos entre otros, los trabajos recientes de Pola y coautores [San06] [San07a] [San07b] que irradiando mediante láser infrarrojo una mezcla gaseosa compuesta por disilaciclobutano o

trisilano y dimetilselenio ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se) obtuvieron depósitos nanoestructurados basados en Si conteniendo en su interior átomos de selenio.

Hay también otras aplicaciones que compiten ventajosamente con otras tradicionales, como es la generación de radicales libres en fase gaseosa, de gran interés en la química atmosférica. Estos radicales se emplean como reactivos intermediarios en reacciones químicas de interés, y sobre todo, para estudiar la cinética y mecanismos de reacción asociados [Lup87] [Alc04]. Usando la DMFIR se puede producir los radicales deseados a diferentes temperaturas, tanto en el estado fundamental como en el electrónico.

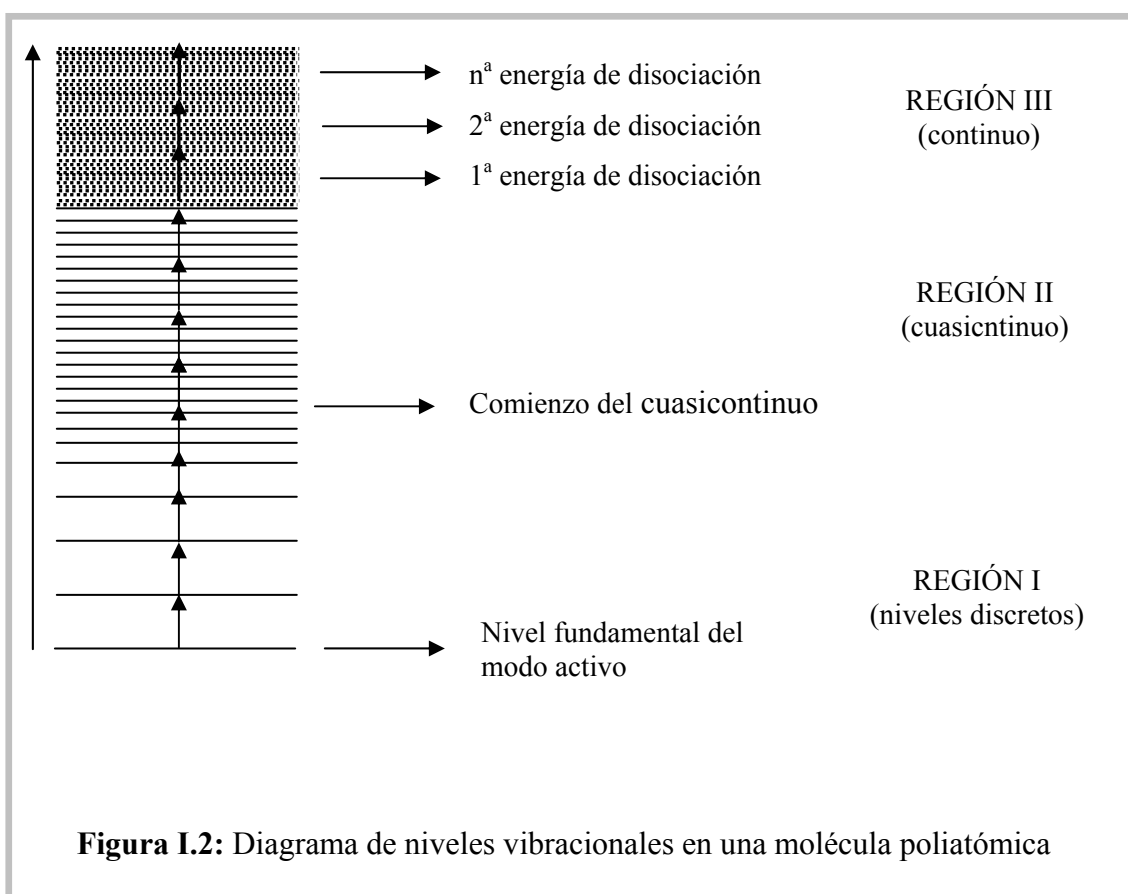
### **I.1.1 DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE EXCITACIÓN Y DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICOS EN EL INFRARROJO.**

En la segunda mitad de los años 70 y en toda la década de los 80 se desarrollaron una cantidad considerable de trabajos teóricos y experimentales que tenían como fin explicar el proceso de la DMFIR y determinar que factores podían influir en el aumento de la selectividad [Kin82] [Lup87] [Let89]. Para explicar los procesos de excitación y disociación multifotónicas se implementaron diversos modelos cualitativos [Bla77] [Amb77] en los que la radiación electromagnética depositada mediante cuantos de energía vibracional y rotacional permite ascender en la curva de energía potencial del estado electrónico fundamental de la molécula hasta llegar a la fotodisociación (**Figura I.2**).

El modelo de Bloembergen, unánimemente aceptado hoy en día, divide el sistema de niveles vibro-rotacionales de una molécula en tres zonas que presentan un comportamiento característico diferente frente a la absorción de la radiación. En este modelo se distinguen tres regiones: la de los estados discretos (región I), la del cuasicontinuo intramolecular (región II) y el continuo (región III).

La Región I corresponde a los niveles inferiores de uno de los modos vibracionales de la molécula, resonante con la frecuencia del pulso láser. En esta zona gobiernan las leyes cuánticas de forma que, desde un nivel dado, sólo son posibles las transiciones permitidas por las reglas de selección vibro-rotacionales ( $\Delta v = \pm 1$ ,  $\Delta J = \pm 1$ ). A medida que ascendemos en la estructura vibracional del modo considerado, la

separación entre niveles disminuye debido a la anarmonicidad vibracional, provocando una pérdida de resonancia con el pulso IR. De esta forma, para las intensidades láser utilizadas habitualmente ( $1 - 100 \text{ MW cm}^{-2}$ ), solo sería posible que la molécula absorbiera unos pocos fotones IR de manera resonante. Sin embargo, existen diversos mecanismos que, para moléculas con un elevado número de niveles vibracionales (moléculas de más de 3 ó 4 átomos), compensan el efecto de la anarmonicidad, permitiendo que la absorción de energía IR continúe.



Entre estos mecanismos podemos citar los cambios en la energía rotacional de la molécula [Amb76], el ensanchamiento por potencia de los niveles [Kin79] y el desdoblamiento de niveles degenerados originado por la interacción de modos (acoplos anarmónicos y de Coriolis [Can76]). Para los valores más altos de la intensidad también pueden contribuir a la compensación de la anarmonicidad las transiciones resonantes de dos, tres o más fotones [Lar76] y transiciones no permitidas por las reglas de selección cuya probabilidad aumenta con la intensidad del pulso [Kny78]. En definitiva, en esta región se produce una absorción resonante múltiple de varios fotones, ya sea de forma



coherente o secuencial, lo que implica una fuerte dependencia de dicha absorción con la intensidad del pulso (número de fotones) y en consecuencia, con su forma temporal.

En la Región II, conforme aumenta la energía vibracional de la molécula, la densidad de niveles vibracionales por unidad de energía va creciendo, tanto más cuanto más grados de libertad vibracional posea. Al existir niveles vibracionales correspondientes a diferentes modos próximos en energía, la interacción entre estos modos se hace mayor perdiéndose paulatinamente las características cuánticas que han caracterizado la absorción en la Región I. En la Región II el número de transiciones posibles es elevado, debido al aumento de la probabilidad de que se realicen aquellas que no verifican las reglas de selección y, por tanto, es viable la absorción de los fotones IR de manera resonante. A esta región se denomina cuasicontinuo. La condición que debe cumplir la densidad de niveles en la región del cuasicontinuo es:

$$\rho^{-1} < \frac{\Delta \nu_L}{c} \quad [\text{I-1}]$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $\rho$  es la densidad de estados por número de ondas accesible mediante la absorción de un fotón y  $\Delta \nu_L$  es la anchura en frecuencia del pulso láser que es del orden de  $(2\pi t_p)^{-1}$ , siendo  $t_p$  la anchura temporal del pulso láser.

La transición del estado discreto a la región del cuasicontinuo no depende solo de las especies moleculares sino también de los parámetros del pulso láser excitante. Además el hecho de que se satisfaga la ecuación [I-1] no es suficiente para asegurar que estamos en el cuasicontinuo. Es necesario también que el acoplo entre el modo resonante y las otras vibraciones moleculares sea lo bastante fuerte para producir la ineffectividad de las reglas de selección.

Para derivar las ecuaciones cinéticas en el cuasicontinuo se considera que la excitación es incoherente, criterio que se cumple cuando la velocidad de relajación de fase,  $1/T$ , es muy superior a la frecuencia con la que ocurren las transiciones estimuladas. Esta frecuencia es conocida como frecuencia de Rabi,  $\Omega_R$ :

$$\Omega_R = \frac{\mu E}{\hbar} \ll \frac{1}{T} \quad [\text{I-2}]$$

donde,  $E$  es el campo eléctrico del campo láser y  $\mu$  es el momento dipolar.

La condición [I-2] significa que después de cada absorción, la configuración energética creada por la radiación láser en la molécula desaparece rápidamente, perdiéndose la

coherencia en la interacción con el campo láser, por lo tanto el proceso de absorción pasa a ser incoherente.

En el cuasicontinuo y si se satisface la condición [I-2], la congestión de los estados involucrados permite la descripción de los procesos de la excitación multifotónica infrarroja (EMFIR) en términos de ecuaciones de velocidad [Sim85].

$$\frac{dX_n}{dt} = -(\sigma_{n,n+1} + \sigma_{n,n-1}) \left( \frac{I}{h\nu_L} \right) X_n + \sigma_{n-1} \left( \frac{I}{h\nu_L} \right) X_{n-1} + \sigma_{n+1,1} \left( \frac{I}{h\nu_L} \right) X_{n+1} - k_{n>m} X_n \quad [\text{I-3}]$$

donde,  $X_n$  es la población de moléculas que absorben fotones,  $\sigma_{n,m}$  es la sección eficaz del bombeo láser desde el nivel  $n$  al nivel  $m$ ,  $I$  es la intensidad del láser,  $h\nu_L$  es la energía del fotón láser, y  $k_{n>m}$  es la velocidad de disociación de las moléculas excitadas por encima del nivel  $m$ . Una consecuencia inmediata de la ecuación [I-3], al ignorar el término de la disociación ( $k_{n>m}$ ), es que la absorción en esta región pasa a ser dependiente de la energía total o *fluencia* que contiene el pulso (la *fluencia*,  $\varphi$ , se define

como la energía del pulso por unidad de superficie  $\varphi = \frac{E}{S} = \int I(t)dt$  y es, por tanto,

independiente del tiempo). El uso de las ecuaciones de velocidad está justificado cuando el proceso de la excitación puede ser descrito mediante la teoría de perturbaciones de primer orden dependientes del tiempo y se supone la validez de la regla de oro de Fermi [Sim85].

Cuando la molécula absorbe suficientes fotones infrarrojos alcanza la región III, donde el cuasicontinuo se convierte en un continuo verdadero. En esta región entran en competición los diferentes canales de disociación, lo que da lugar a absorciones sucesivas y permite que la disociación se realice para diferentes valores de la energía. Para que la ruptura tenga lugar es necesario que la energía se concentre en el modo correspondiente a un canal de disociación. Este proceso ocurre con probabilidad suficiente, si la molécula posee más energía que la correspondiente a su energía de disociación  $E_D$ . Esta energía determina la frontera entre el cuasicontinuo y el continuo (región III **Figura I.2**). Para los canales más energéticos, la sobreexcitación necesaria ha de ser mayor y también lo ha de ser la velocidad de excitación, inversamente proporcional a la duración del pulso láser. Esta velocidad de excitación debe, en este caso, competir con la disociación a través de los canales de energía más baja [Let89]. En consecuencia, la absorción de radiación en esta región está gobernada, al igual que

en la región I, por la intensidad o la energía instantánea del pulso en vez de por la fluencia o energía total [Kin82].

### I.1.2 COMPORTAMIENTO DE LAS MOLÉCULAS FRENTE AL PROCESO DE ABSORCIÓN.

Las dos características que definen el comienzo del cuasicontinuo, alta densidad de estados y fuerte acoplo entre modos, dependen drásticamente del número de átomos de la molécula. Así, se puede utilizar este parámetro para clasificar de forma aproximada las moléculas en grandes y pequeñas frente al proceso de absorción. Ésta clasificación cualitativa es muy utilizada en los trabajos de la DMFIR [Sim85], [Can86]. En principio, las moléculas pequeñas (3-5 átomos) tienen el límite de energía correspondiente a la transición entre la región I y el cuasicontinuo,  $E_T$ , elevado, de manera que son necesarias intensidades grandes para acceder y poblar significativamente el cuasicontinuo. Las moléculas grandes ( $\geq 9$  átomos) tienen el primer nivel vibracional excitado fuertemente acoplado con el cuasicontinuo, por lo que el proceso de absorción se produce a bajos valores de la energía y de manera muy eficiente. Entre estos dos extremos las moléculas se comportan de forma intermedia.

Aunque esta clasificación es intuitiva y se adapta bastante bien a la mayoría de los casos, existen excepciones, sobre todo para moléculas grandes, que presentan algunas características de moléculas pequeñas – como por ejemplo una cierta dependencia de la intensidad – rompiendo en parte la lógica de la clasificación (esto sucede por ejemplo, en la DMFIR del  $c\text{-C}_4\text{H}_7\text{Cl}$  [Rin84]). La razón es que el número de átomos es una característica demasiado grosera y que otras propiedades de la molécula –simetría y estructura espacial, por ejemplo – también son importantes en los procesos de la DMFIR. Así mismo, todo es relativo a los parámetros de la radiación empleada. Utilizando una intensidad muy elevada, el límite de molécula grande baja al de las moléculas con un menor número de átomos. El uso de pulsos muy intensos también genera comportamientos dependientes de la intensidad, debido a que un mayor número de moléculas son conducidas al continuo vibracional (región III, **Figura I.2**) cobrando importancia esta región en el proceso de absorción.

Para ayudar en la clasificación del comportamiento de las moléculas frente al proceso de la DMFIR se introdujo el concepto de “barrera anarmónica”,  $B_A$ , [Tor96] que

comprende el conjunto de todos los impedimentos que presenta una molécula frente a la absorción multifotónica. En la región I estos impedimentos son, fundamentalmente, de dos tipos:

- La desintonización progresiva en la absorción de fotones monocromáticos que son inicialmente resonantes con la primera transición vibracional de un modo de la molécula. A este efecto se le denomina “cuello de botella vibracional” o simplemente “barrera vibracional”
- Las reglas de selección rotacionales que impiden que una proporción importante de moléculas interaccionen con el campo láser. A este efecto se le denomina “cuello de botella rotacional” o “barrera rotacional”.

$B_A$  engloba a todas las características de origen cuántico que dificultan el proceso de absorción multifotónica en una molécula. Aunque la definición anterior de  $B_A$  está asociada a la región I, se puede generalizar el concepto al englobar también a otros efectos que pueden afectar a la excitación multifotónica ya en el cuasicontinuo. Sin embargo, los procesos colisionales que influyen en la absorción y disociación no están incluidos en  $B_A$ , que es un concepto intrínsecamente intramolecular. Se puede decir que  $B_A$  representa el tamaño efectivo de una molécula determinada ante el proceso de la DMFIR en unas condiciones dadas de irradiación.

## **I.2 MECANISMOS COLISIONALES QUE INFLUYEN EN LA DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA INFRARROJA.**

En la mayoría de los experimentos de la DMFIR, hemos trabajado normalmente con concentraciones en las que es necesario tener en cuenta las colisiones. En general, las colisiones facilitan la redistribución de la energía absorbida por la molécula a través de diferentes tipos de intercambio energético intermolecular entre los diferentes grados de libertad: rotacional, vibracional y traslacional. Son varios los mecanismos que pueden afectar el rendimiento de la DMFIR de una especie cualquiera, favoreciéndola o inhibiéndola.

## I.2.1 PROCESOS QUE AUMENTAN EL RENDIMIENTO.

### I.2.1.1 INTERCAMBIO DEL TIPO R/V-T.

El efecto denominado cuello de botella rotacional impide a una fracción importante de moléculas interaccionar con el pulso láser, por lo cual reduce el rendimiento de la disociación. Este efecto consiste en que las moléculas que se encuentran en estados resonantes con la frecuencia del láser absorben la radiación, y de este modo van despoblando aquellos niveles rotacionales cuya transición está permitida con las leyes cuánticas. Estos niveles vacíos pueden repoblarse mediante transiciones rotacionales debidas al intercambio de transferencia de energía del tipo R/V-T, a partir de moléculas inicialmente en estados no resonantes con el campo, aumentando el rendimiento de la disociación. A este efecto se le conoce con el nombre de “*Rotacional ele filling*” *RHF* [Ste79]. Tanto las colisiones homogéneas como las heterogéneas pueden contribuir al debilitamiento de la barrera rotacional en la forma citada, por lo que las concentraciones de las especies colisionantes influyen en el aumento de la disociación. Para que este efecto tenga lugar y eleve el rendimiento de la disociación es necesario que los choques se produzcan dentro del tiempo del pulso láser. De lo contrario, las moléculas que pueden absorber radiación gracias a la colisión sufrida no encontrarían ya fotones y no habría ningún efecto sobre la disociación.

El tiempo asociado a la transferencia de energía entre los modos rotacionales/vibracionales traslacionales,  $\tau_{R-T}$  y  $\tau_{V-T}$ , a 300 K y para una atmósfera de presión, son del orden de  $10^{-8}$  s y  $10^{-4}$  s respectivamente.

### I.2.1.2 INTERCAMBIO DEL TIPO V-V’.

Como se sabe debido a la anarmonicidad de los niveles vibracionales, la absorción de los fotones del campo, que es resonante en las primeras transiciones en el modo activo, va alejándose de la condición de resonancia conforme se realiza en los niveles superiores de dicho modo, frenándose así el proceso de absorción. Si esto sucede antes de que la excitación haya alcanzado el cuasicontinuo, la absorción de la energía del campo por parte de la molécula se para y ésta queda en lo que se denomina *cuello de botella o barrera vibracional*. Si en este estado la molécula sufre una colisión en la que transfiere una pequeña parte de su energía vibracional, se enfriará

vibracionalmente aproximándose al estado fundamental y podrá volver a entrar en resonancia con el láser y reiniciar la absorción de cuantos infrarrojos.

Si la colisión ha sido con una molécula en un estado vibracional similar (en el cuello de botella), la energía cedida por la primera puede excitar la segunda y situarla en el cuasicontinuo desde donde puede seguir absorbiendo fotones infrarrojos.

Si dos moléculas están excitadas a un nivel intermedio en el cuasicontinuo, al colisionar entre sí puede inducirse un proceso de transferencia V-V' intermolecular, que enfrié vibracionalmente a una de ellas y excite a la otra por encima del umbral de disociación. Este mecanismo producirá también un aumento del rendimiento que es dependiente de la concentración pero que, a diferencia de los anteriores, será efectivo tanto durante como después del pulso láser. La redistribución de energía vibracional está determinada por diferentes tiempos de relajación:

- El tiempo asociado a las transiciones radiativas espontáneas entre niveles vibracionales, que es la que determina la anchura de línea natural y es del orden de  $10^{-3}$  s.
- El tiempo asociado a la transferencia de energía vibracional entre los diferentes modos de una molécula y el modo excitado,  $\tau_{v-v}$ , que decrece al aumentar la anarmonicidad vibracional y la densidad de niveles vibracionales. En el cuasicontinuo es del orden de  $10^{-13}$  –  $10^{-11}$  s.
- El tiempo asociado a la transferencia intermolecular de energía vibracional a través de colisiones homogéneas o heterogéneas,  $\tau_{v-v}$ . Para niveles poco excitados, el intercambio de energía entre diferentes especies es poco eficiente debido a la desigualdad de la energía vibracional de los niveles. Para estados altamente excitados esta magnitud, que es típicamente del orden de  $10^{-8}$  s para una presión de una atmósfera y 300 K, no depende de las especies colisionantes.

### **I.2.2 MECANISMOS QUE INHIBEN EL RENDIMIENTO.**

Al contrario, de los mecanismos que favorecen la disociación, hay mecanismos que los inhiben. Estos son:

- Los choques entre moléculas medianamente excitadas con moléculas no excitadas que producen la desexcitación de las primeras, provocando una disminución en el rendimiento.

- Los choques de moléculas excitadas por encima del nivel de disociación con moléculas no excitadas, desexcitan las primeras produciendo una disminución en el rendimiento.
- El aumento de la presión no conduce siempre al aumento en la disociación. Cuando la presión aumenta más allá del punto donde está optimizada la interacción entre el campo láser y las moléculas a disociar, la velocidad de disociación disminuye debido a la desactivación colisional. Este efecto, destructivo en la disociación, es más apreciable si las moléculas están cerca del umbral de disociación [Can86].

Estos mecanismos inhiben la disociación independientemente de que el campo láser esté presente o no.

### **I.3 TÉCNICAS DE DETECCIÓN.**

Tradicionalmente el método más directo para determinar la distribución energética de los estados internos de las moléculas han sido los estudios ópticos, llevados a cabo durante los procesos de absorción y de emisión. En la actualidad existe un gran abanico de técnicas de detección aplicables al estudio de la fotodisociación en tiempo real, y la elección de una u otra técnica depende del tipo de experimento y de la información que se requiera [But96]. Durante el trabajo experimental que ha dado lugar a esta memoria hemos empleado las siguientes técnicas: espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopia Raman, luminiscencia espontánea visible e infrarroja y fluorescencia inducida por láser.

#### **I.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER - ESPECTROSCOPIA RAMAN.**

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) ha sido ampliamente reconocida desde hace años como una importante, poderosa y elegante herramienta para el análisis e identificación de materiales y para el estudio de estructura y dinámica de moléculas. Ha revolucionado muchos campos de la Física y la Química, de hecho encontramos muchas aplicaciones de esta técnica en diversas áreas, citamos entre otras la astrofísica [Con66], biomoléculas [Car08] y nuevos materiales [San07a]

[San07b]. En el campo de la dinámica de reacciones químicas, la distribución de estados de los productos formados en reacciones bimoleculares han sido estudiadas mediante análisis FTIR de luminiscencia infrarroja de los productos excitados vibracionalmente [Ake87] [Deh90].

El uso de la técnica FTIR en estudios de emisión IR con resolución temporal tiene un desarrollo relativamente reciente. Existe bastante bibliografía que condensa experimentos que emplean la técnica FTIR con resolución temporal [Leo89] [Mor02] [Han03] [Car06].

Hoy en día, otro de los campos de aplicaciones más prometedoras de la espectroscopía FTIR es la biomedicina, particularmente en la detección y el seguimiento de los cambios de las características de las estructuras moleculares que acompañan los cambios en las células desde las normales hasta las cancerosas [Hul02] [Sal03]. Por tanto, esta técnica sirve para la detección de las células cancerígenas [Coh97], células infectadas con virus [Sal02] y microorganismos [Maq03]. Erukhimovitch y coautores emplearon la FTIR microscópica para el estudio de una familia de herpes que afectan a células y su respuesta a la terapia antiviral [Eru06]. En el campo del patrimonio cultural, el grupo de Castro [Cas07] centró sus trabajos en estudiar la industria del papel (Wallpapers industry) del siglo 19, introduciendo la perspectiva de aplicación de esta técnica a la arqueología industrial. Hiramatsu y Kitagawa emplearon esta técnica para el estudio de la estructura de proteínas [Hir05].

La Espectroscopia Raman es una espectroscopía vibracional de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico en cualquier estado: sólido, líquido o gaseoso, permitiendo así su identificación. El análisis mediante Espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material sin ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, que es no destructiva. Es por tanto claro que la espectroscopía Raman es una de las técnicas analíticas más potentes de las existentes en la actualidad. Ha



avanzado considerablemente en los últimos años debido al rápido desarrollo de la instrumentación y, la disponibilidad de los métodos teóricos de cálculo de espectros Raman, este hecho facilita enormemente la interpretación de los datos Raman [Kie07].

Hay que destacar que la espectroscopia Raman es una técnica con implicaciones en todos los ámbitos de la investigación científica debido a que está basada en las vibraciones moleculares y éstas tienen lugar en cualquier cuerpo. Algunos de las aplicaciones que podemos citar son el estudio y caracterización de las propiedades físicas de los fullerenos y la identificación de varias formas de carbono [Web00]. Estudios recientes de nanomateriales como los nanotubos, nanofibras, y nanocristales han sido publicados en los trabajos de Athalin y Lefrant [Ath06], Xu y Lu [Xu06], y el grupo de Balaji [Bal06]. En el campo de la medicina, Min y coautores [Min05] utilizaron un sistema Raman multicanal para el estudio de tejido biológico. En bioquímica, Benevides y colaboradores [Ben05] publicaron en una revisión detallada cómo la espectroscopia Raman ha sido aplicada para explorar la estructura local y dinámica molecular de ADN. Un estudio Raman de la estructura de la misma molécula (ADN) con pH bajo en presencia de  $Mn^{+2}$ , se ha llevado acabo por Muntean y colaboradores [Mun05]. Otras contribuciones recientes de la espectroscopia Raman son sus aplicaciones al arte y arqueología [Bel06], y los estudios en cerámica, vidrio y porcelana [Sen06] [Col06] [Pri05].

### **I.3.2 LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA VISIBLE.**

El uso de la luminiscencia espontánea visible (LEV) como técnica de detección en tiempo real de los productos de disociación es posible, solamente cuando estas especies se forman excitadas electrónicamente. Por consiguiente, esta técnica es incapaz de dar información acerca de una reacción cuyos productos se producen en el estado fundamental. La detección de la fluorescencia emitida en el proceso se realiza con un fotomultiplicador perpendicularmente a la propagación del haz de fotólisis filtrándola mediante monocromador o filtros. Recientemente, como alternativa a los fotomultiplicadores, se emplean las cámaras CCD (dispositivos de carga acoplada) [Cab95]. El principio de funcionamiento de un CCD consiste en la absorción de fotones en el silicio con la consiguiente liberación de fotones; los electrones no recombinados son colectados en la matriz de condensadores y, se genera una corriente resultante de

este proceso. La cual permite, además de resolución temporal, una alta resolución espacial [Cab95].

Los primeros estudios espectroscópicos de la LEV de las especies moleculares formadas, se llevaron acabo en los 70 por Ottinger y Zare [Ott70]. Los autores estudiaron la distribución rotacional y vibracional del BaO formado a partir de la reacción  $\text{Ba} + \text{NO}_2$ , mediante la técnica LEV [Ott70].

La LEV que acompaña la DMFIR de moléculas ha sido documentada en diferentes trabajos. Isenor y Richardson [Ise71] observaron que al irradiar muestras de distintos gases ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,...) con pulsos infrarrojos focalizados, producidos por un láser TEA de  $\text{CO}_2$ , aparecía una luminiscencia en la zona focal que seguía la forma temporal del pulso láser. Estas señales se identificaron como producidas por algunos productos de disociación excitados electrónicamente. En las condiciones en que se realizó el experimento, la presencia de luminiscencia fue una prueba de que las moléculas del gas inicial habían absorbido suficiente energía del campo láser para poder disociarse en forma unimolecular.

La presencia de emisión visible o UV, inducida mediante excitación y disociación IR no colisional de moléculas poliatómicas ha sido explicada mediante diferentes mecanismos:

- Relajación electrónica inversa (REI). Este mecanismo está basado en el acoplamiento que ocurre en algunas moléculas entre niveles del estado electrónico fundamental, altamente excitados vibracionalmente, y aquellos niveles del primer estado electrónico ligado a la misma región de energía. Estos estados mixtos son excitados en los procesos multifotónicos y sufren desexcitación posterior al estado electrónico fundamental, dando lugar a la radiación emitida en la región visible o UV. Existe un gran número de artículos en la bibliografía que trata este proceso, entre la que podemos mencionar [Ron81] [Kom86] [Let89]. Para poder interpretar las señales de luminiscencia como producidas por este mecanismo deben presentar una vida radiativa larga compatible con el proceso de transferencia intramolecular de energía vibracional–electrónica.
- Si el nivel de fluencia del láser es suficiente grande se pueden formar especies iónicas o atómicas, que dan lugar a una LEV en su desexcitación.

- Tal emisión puede ser causada por una reacción química entre los fragmentos formados vía DMFIR.
- Mediante la desexcitación del producto inicial de partida electrónicamente excitado.
- Por último, por la emisión que tiene lugar a partir de productos excitados electrónicamente formados en el proceso de la DMFIR. Existe un gran número de publicaciones que condensan el estudio de este proceso, entre los cuales podemos mencionar las recopilaciones efectuadas por Reisler y Wittig [Rei81], los trabajos de Lesiecki y Guillory [Les77] [Les78], los de Bialkowski y Guillory [Bia77] [Bia78], y por último los del grupo de Ambartsumian [Amb75]. En dichas recopilaciones se describe la luminiscencia generada en la desexcitación de especies diatómicas excitadas electrónicamente tales como el  $C_2$ , CH, OH, CCl y CN generados en la DMFIR de moléculas tales como  $C_2H_4$ ,  $C_2F_3Cl$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3NO_2$ ,  $CF_2Cl_2$ ,  $C_2H_3CN$ ,  $CH_2Cl_2$  y  $CH_3OH$ . En la DMFIR del  $SiF_4$  se produce emisión a partir del fragmento SiF excitado electrónicamente [Ise73]. Pushpa y colaboradores [Pus95] [Pus97] han estudiado la DMFIR de las moléculas  $CF_2Br-CH_2Br$  y  $CF_2Cl-CH_2Cl$ . Mediante la técnica LEV han podido detectar los fotoproductos producidos durante el proceso de la disociación presentando un mecanismo que esclarece este proceso. Un trabajo más reciente publicado por Pushpa y coautores [Pus04] estudia, mediante la técnica LEV, la luminiscencia visible inducida en la DMFIR de la molécula  $C_2H_3CN$ . Esta fluorescencia fue atribuida a los radicales de los carbenos:  $H_2C=C:$  y  $:C=CHCN$  excitados electrónicamente, que fueron generados en el proceso de disociación.

### I.3.3 LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA.

La luminiscencia espontánea infrarroja (LEIR) se emplea como técnica para la detección de especies excitadas vibracionalmente. El uso de esta técnica está condicionado por la existencia de una transición vibracional en un estado electrónico dado [Sar05a]. La fluorescencia IR se detecta, en tiempo real, mediante un detector IR. En particular, la observación de LEIR producida en la DMFIR de moléculas, da una información esencial acerca del proceso de la DMFIR [Bag85] y, de la distribución de

la energía de los estados internos de los productos de reacción vibracionalmente excitados. Esta técnica ha sido aplicada intensamente para el estudio de los haluros de hidrógeno, debido a que sus tiempos de vida radiativos son especialmente cortos, sus velocidades de relajación colisional son particularmente lentas y sus espectros infrarrojos caen en la región entre 2 y 4  $\mu\text{m}$  donde los detectores infrarrojos son más sensibles [Zar74] [Sar05a]. La DMFIR de hidrocarburos halogenados ha sido estudiada en varios trabajos, y proceden habitualmente vía dehidrohalogenación directa [Lus77] [Lus78] [Qui78a] [Qui78b] [Rei79a] [Cab85]. En particular la formación unimolecular de HX (X = F, Cl) se demuestra mediante el estudio de la emisión de fluorescencia IR de las especies excitadas vibracionalmente. Estas emisiones son fácilmente detectables y proporcionan un método conveniente en el que el proceso de la disociación se puede estudiar con resolución temporal.

### I.3.4 LUMINISCENCIA INDUCIDA POR LÁSER.

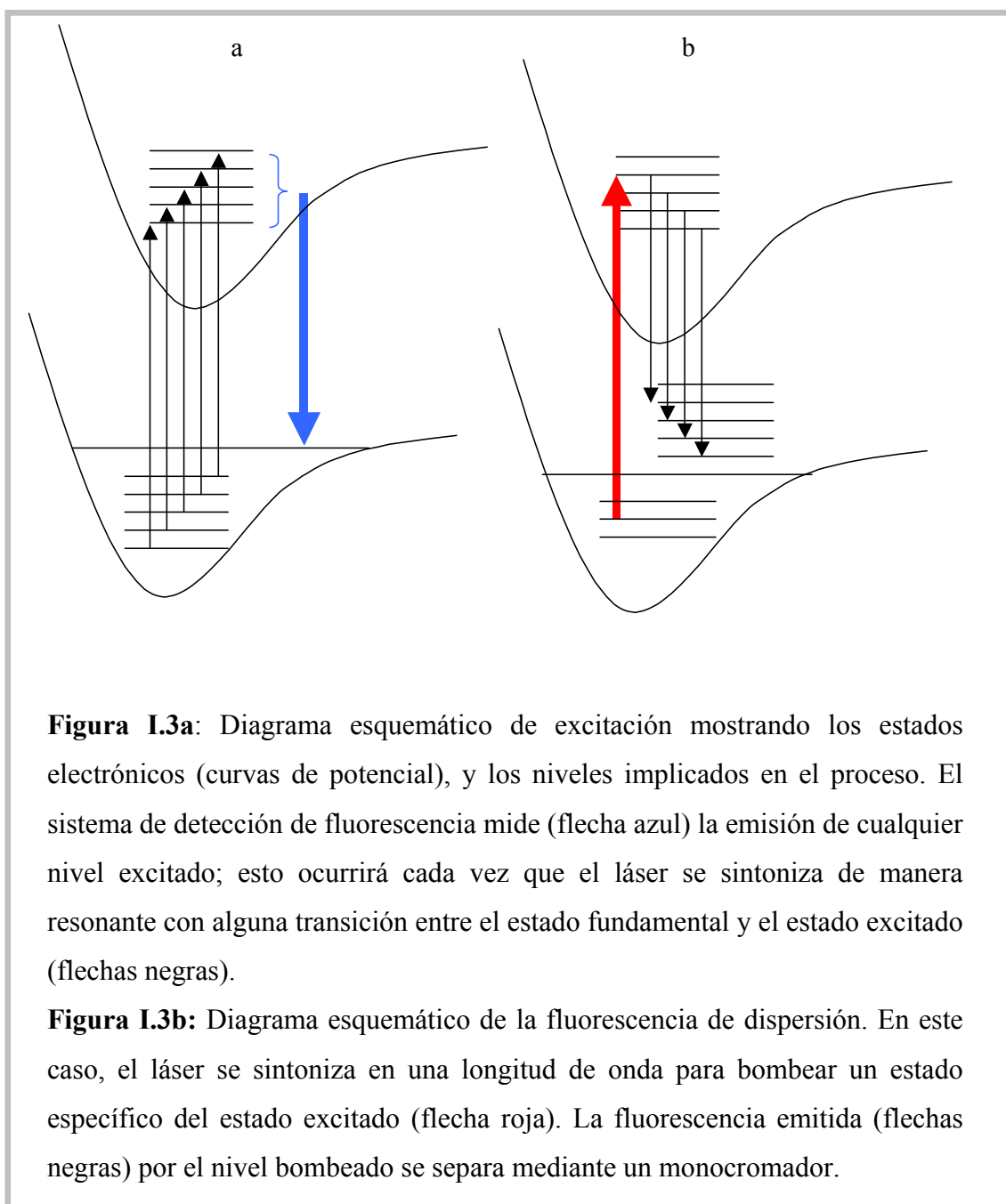
La evolución de las fuentes coherentes de radiación sintonizables ha permitido desarrollar técnicas espectroscópicas en tiempo real posibilitando el estudio de especies transitorias. La Fluorescencia Inducida por Láser, o LIF (del inglés *laser induced fluorescence*) es una de ellas y está basada en la excitación de una transición electrónica de la especie a estudiar, mediante la absorción de fotones con energía resonante con dicha transición [Cro82]. En este tipo de experimentos el sistema de detección puede recoger la señal de emisión de todos los niveles excitados o bien puede incorporar un filtro de diversa índole (interferenciales, de *cut-off*, de reflexión, de fase líquida o gaseosa) o un monocromador, para separar la correspondiente a un grupo de ellos y eliminar la luz dispersada o el fondo.

La técnica LIF es aplicable siempre que exista una transición electrónica del fragmento de interés accesible con un láser sintonizable, habitualmente un láser de colorante.

Con esta técnica se puede estudiar tanto el nivel fundamental como el estado electrónico excitado proporcionando información, entre otras, del grado de excitación de la especie.

Para estudiar el nivel electrónico fundamental se realizan los llamados **Espectros de Excitación (Figura I.3a)** [Cro82]. En ellos se barre, mediante un láser

sintonizable, los diferentes niveles roto-vibracionales de una, o varias, bandas vibracionales del estado fundamental, excitando el radical a niveles del primer estado electrónico resonantes con la longitud de onda de excitación (**Figura I.3a**). Dado que estos niveles no son estables su subsiguiente desexcitación a los niveles roto-vibracionales del estado fundamental es filtrada en un intervalo de longitudes de onda y detectada, resultando la intensidad de la señal proporcional a la población del nivel excitado. De este modo, la excitación mimetiza el espectro de absorción de la especie.



**Figura I.3a:** Diagrama esquemático de excitación mostrando los estados electrónicos (curvas de potencial), y los niveles implicados en el proceso. El sistema de detección de fluorescencia mide (flecha azul) la emisión de cualquier nivel excitado; esto ocurrirá cada vez que el láser se sintoniza de manera resonante con alguna transición entre el estado fundamental y el estado excitado (flechas negras).

**Figura I.3b:** Diagrama esquemático de la fluorescencia de dispersión. En este caso, el láser se sintoniza en una longitud de onda para bombear un estado específico del estado excitado (flecha roja). La fluorescencia emitida (flechas negras) por el nivel bombeado se separa mediante un monocromador.

El estudio del estado electrónico excitado se realiza mediante los **Espectros de Emisión (Figura I.3b)** [Cro82]. En ellos se excita una transición definida entre el estado fundamental y el excitado, dispersando, mediante un monocromador la fluorescencia emitida en las diferentes transiciones entre el nivel excitado y los diferentes niveles del estado fundamental, permitiendo detectar las diferentes transiciones de la fluorescencia del estado excitado. En espectroscopia de fase gaseosa, la principal aplicación de la técnica es la determinación de los factores de Frank-Condon a partir de las intensidades, y el análisis de la estructura vibracional del estado electrónico excitado.

La técnica LIF presenta ventajas frente a otras técnicas espectroscópicas, podemos citar las siguientes:

- El alto grado de resolución temporal, espacial y espectroscópica. Como método de detección, esta técnica es intrínsecamente mucho más sensible que la medición directa de luz absorbida, la resolución puede alcanzar fácilmente  $10^{12}$  moléculas/m<sup>3</sup> [And92].
- Está técnica posee la capacidad de estudiar entornos de difícil accesibilidad como llamas o plasmas.
- Debido a la pequeña anchura de banda de las fuentes láser sintonizables, la técnica LIF resulta idónea para detectar especies atómicas o moleculares con niveles discretos de energía bien definida.
- Se puede implementar con relativa facilidad en los experimentos de laboratorio, siendo además el coste de los instrumentos empleados generalmente asequible, estando condicionado principalmente por la fuente láser.

Como posibles limitaciones podemos citar las siguientes:

- Se recoge un limitado número de fotones, siendo la eficiencia de detección menor del 5 %.
- Sólo las especies con estados electrónicos excitados ligados que son accesibles dentro del rango de radiación de los láseres sintonizables, son susceptibles de detectarse por LIF.

- La especie a detectar debe ser suficientemente estable para permitir que la emisión sea competitiva durante su tiempo de vida, el cual a su vez debe tener un valor razonablemente corto preferiblemente menor de  $1\mu\text{s}$ .

El LIF comenzó a utilizarse en los años 60 con el desarrollo de los láseres de colorante. El primer uso con éxito del LIF fue el estudio de la distribución energética de los productos que se forman en una reacción a principios de los años 70 [Sch72]. Más tarde, esta técnica ha sido usada para un número incesante de estudios de fragmentos diatómicos y poliatómicos. Una de las aplicaciones más extendidas de la técnica LIF es el estudio de la cinética de reacciones químicas elementales, así como de procesos de disociación y de esparcimiento (*scattering*). La espectroscopia LIF proporciona una información detallada de la dinámica de estos procesos elementales.

Existe un gran número de aplicaciones en el que se emplea la técnica LIF en relación con los procesos de excitación y disociación de moléculas poliatómicas inducidas por radiación IR. Podemos citar entre otros el estudio del estado  $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$  producido en la disociación de las moléculas  $\text{C}_2\text{N}_2$  [God77] y  $\text{C}_4\text{N}_2$  [Sab76], en este trabajo se obtuvo información rotovibracional del estado fundamental del  $\text{CN}(X)$ . Miller y colaboradores [Mil82] emplearon la técnica LIF, para el estudio de los radicales  $\text{CN}(X)$  y  $\text{C}_2(a)$  inducidos mediante DMFIR del  $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$  a bajas presiones. Obtuvieron los espectros de excitación de dichos radicales, y calcularon la temperatura rotacional que les corresponde. La emisión LIF del sistema de Swan ( $\text{C}_2(d^3\Pi_g) \leftarrow \text{C}_2(a^3\Pi_u)$ ) y el sistema de Deslandess-d'Azambuja ( $\text{C}_2(C^1\Pi_g) \leftarrow \text{C}_2(A^1\Pi_u)$ ) producida en la disociación multifotónica a 193 nm del  $\text{C}_2\text{H}_2$ , fue observada por [Urd88], el análisis de los espectros muestra que los fragmentos nacientes se producen excitados rotacionalmente. En este trabajo se calculó también el valor del tiempo de vida del  $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$ . Filseth y coautores [Fil79a] disociaron mediante un láser de  $\text{CO}_2$  la molécula  $\text{C}_2\text{H}_4$ , empleando la técnica LIF estudiaron el  $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$  y su dependencia tanto con la presión del gas de partida como con la fluencia del haz IR. Mediante LIF, Messing y coautores [Mes79] estudiaron el  $\text{CH}(X^2\Pi)$  producido en la DMFIR del  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , obteniendo datos cinéticos. Unos estudios recientes reportados por Huang y colaboradores, emplean el LIF para la obtención de constantes de velocidad de reacción del  $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$  con moléculas que contienen azufre [Hua04a]. Utilizan la misma técnica para el estudio de

reacciones del  $C_2(a^3\Pi_u)$  con moléculas pequeñas de alcanos [Hua04b], generando el radical  $C_2(a^3\Pi_u)$  mediante fotólisis UV a 266 nm del  $C_2Cl_4$ . Páramo y coautores [Pár06] emplearon LIF para el estudio de cruce entre los sistemas  $a^3\Pi_u$  y  $X^1\Sigma_g$  del  $C_2$ , inducido por colisiones con las moléculas  $O_2$  y  $NO$  a bajas temperaturas. Los estados  $a^3\Pi_u$  y  $X^1\Sigma_g$  del  $C_2$  se producían vía fotólisis UV a 193 nm de una mezcla conteniendo el  $C_2Cl_4$ ,  $N_2$  y/o Ar o He.

#### I.4 ANTECEDENTES EN EL ESTUDIO DE LA DISOCIACIÓN DEL BrV.

La descomposición térmica mediante ondas de choque del BrV ha sido estudiada [Sai79], comprobándose que la reacción de disociación tiene lugar mediante la eliminación molecular de HBr con una energía de activación de la reacción de 1.8 eV. En este estudio se controla la absorción de BrV en el intervalo ultravioleta del espectro electromagnético y se detecta la emisión del HBr en el infrarrojo, Sin embargo no se sabe con certeza si la formación del HBr tiene lugar vía 3- o 4-centros. El trabajo más reciente de descomposición térmica ha sido reportado por Laws y colaboradores [Law01] [Law02]. Estos autores han estudiado la pirolisis del BrV, empleando la cromatografía de gases y han encontrado que el proceso de la disociación térmica más dominante es la eliminación molecular del HBr. De estos trabajos han deducido datos cinéticos del  $C_2H_2$  en función de la temperatura.

En la región ultravioleta, la molécula de BrV ha sido estudiada por varios grupos, usando la banda de absorción alrededor de 190 nm. Esta banda ha sido asignada a la transición  $^1(\pi^*,\pi)-X^1A'$  de la molécula [Ber74]. Wodtke y coautores [Wod89] estudiaron la fotodisociación del BrV, midiendo la distribución de la energía traslacional y los parámetros de anisotropía de los productos Br y HBr obtenidos tras la fotólisis a 193 nm. Los productos se identificaron mediante análisis de espectroscopía de masas y medidas de tiempo de vuelo. Los resultados indicaron que la eliminación molecular de HBr es un canal menos importante que la eliminación del átomo Br. En contraste, los experimentos de fotólisis por Johnston y Price [Joh73], usando una lámpara de xenón que emite en la región 150-200 nm, sugirieron que el canal más importante es la eliminación molecular del HBr. En estos estudios anteriores no se han detectado las moléculas de  $H_2$  y  $C_2HBr$ . Bartolomé y colaboradores [Bar90] observaron



que la irradiación a 193 nm del BrV da lugar a emisiones atribuidas a  $\text{HBr}(\text{B}^1\Sigma^+)$ . Estos resultados se complementan con los de Castillejo y colaboradores que estudiaron la disociación multifotónica del BrV con un láser ArF a 193 nm [Ouj96]. Observaron que la fotólisis a 193 nm da lugar a una emisión UV atribuida al  $\text{HBr}(\text{B}^1\Sigma^+)$  excitado vibracionalmente.

Murray y colaboradores [Mur92] emplearon un láser de prueba IR operando en la región de 3  $\mu\text{m}$  para el estudio de la relajación del  $\text{C}_2\text{H}_2$  excitado vibracionalmente, producido en la fotólisis a 193 nm del BrV. Los autores encontraron que el  $\text{C}_2\text{H}_2$  se forma vibracionalmente excitado, sin embargo no está claro si se forma directamente a partir de la disociación del BrV, vía 3-centros a través de una rápida isomeración del vinilideno o si se produce vía 4-centros. En un trabajo más reciente Lee y coautores [Lee05] estudiaron la fotodisociación del BrV a 234 nm. En el proceso se forma el átomo Br en los estados ( $^2P_{1/2}$ ) y ( $^2P_{3/2}$ ) que se detectan mediante REMPI (*Resonance enhanced multiphoton ionization*). En este estudio los autores calcularon la distribución de la energía traslacional de este átomo.

Empleando la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con resolución temporal, Carvalho y colaboradores [Car06] estudiaron la fotólisis a 193 nm del BrV. En el proceso de disociación, los autores obtuvieron datos cinéticos de los fragmentos primarios de la reacción. Además demostraron que el proceso dominante es la eliminación vía 3-centros (eliminación ( $\alpha,\alpha$ ) de HBr)

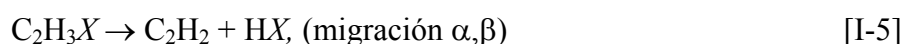
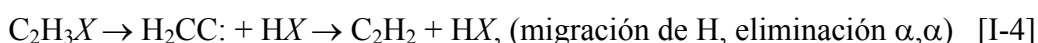
El proceso de la descomposición del BrV en fase gaseosa en el estado fundamental, ha sido también investigado teóricamente por varios autores. Los resultados obtenidos por Mains y coautores [Mai95], utilizando el método de trayectorias clásicas, son consistentes con un mecanismo de eliminación de HBr. Abrash y colaboradores [Abr95], mediante el mismo método mostraron que para energías próximas al umbral de disociación del BrV,  $3.105 \text{ eV} = 24992.25 \text{ cm}^{-1}$  [Abr95], el rendimiento en la producción de HBr puede llegar a ser del 92.5%, indicando que la eliminación molecular del HBr es la mayoritaria. Al mismo tiempo, los estudios teóricos de la velocidad de relajación vibracional del BrV realizados por Pan y Raff [Pan96] son consistentes de los resultados anteriores. Más tarde, Kay y Raff [Kay97] y Rahaman y Raff [Rah01], empleando estudios estadísticos, además de confirmar estos resultados, han investigado la disociación del BrV en el estado fundamental a diferentes

energías de excitación en el intervalo de energías comprendido entre 5.23 y 7.67 eV. Los autores demostraron los resultados siguientes:

- A energías térmicas, la eliminación molecular del HBr es el único canal. Los resultados indican que la energía de activación de este proceso es pequeña.
- Cuando la energía de excitación aumenta, otros canales de descomposición se hacen importantes. Por ejemplo a 6.44 eV, los canales de reacción son, en orden de importancia, la eliminación molecular del H<sub>2</sub> (48.1%), la formación del HBr (44.5%) y la eliminación del átomo de Br (~ 5%).

Cálculos cuánticos llevados a cabo por el grupo de Kunságé-Máté [Kun02] [Kun04] permitieron el estudio de la influencia de las colisiones de haluros de vinilo (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X, X=F, Cl y Br) con moléculas presentes en su entorno molecular, en la eliminación de haluros de hidrógeno. En estos trabajos los autores mostraron que la eliminación del HX vía 3-centros tiene una energía de activación más baja que 4-centros. Sin embargo la rotura del enlace CH<sup>1</sup> (implicado en la eliminación vía 3-centros) parece inhibirse cuando la rotura del enlace CH<sup>3</sup> (implicado en la eliminación vía 4-centros) tiene lugar mediante interacción colisional.

La descomposición de haluros de vinilo halogenados (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X, X=F, Cl) mediante DMFIR ocurre a través de las reacciones [Cab85]:



La reaction [I.4] es el canal de eliminación vía 3-centros dando lugar al HX y vinilideno que rápidamente se isomeriza al acetileno excitado vibracionalmente con una energía vibracional mayor que 40 kcal/mol, siendo este valor la diferencia entre las energías de formación de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y vinilideno [Wal95]. La reacción [I-5] es el canal de eliminación vía 4-centros dando lugar a los haluros de hidrógeno con un alto contenido de energía mayor que la obtenida con el canal de eliminación vía 3-centros, y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> con una excitación vibracional menor que la obtenida en la reacción [I-4] [Kat81].

En la disociación UV a 193 nm, el proceso es similar a la DMFIR debido a que el estado electrónico excitado que se alcanza mediante absorción UV sufre una conversión interna al estado fundamental. Esto deja la molécula padre con un exceso de

energía vibracional significativa y la disociación también procede a través de las reacciones [I.4] y [I.5] [Lin01]. Usando la espectroscopia IR por transformada de Fourier con resolución temporal se midió la energía interna contenida de los fotofragmentos HX y se obtuvo la distribución vibracional de la población por encima del nivel  $v = 7$  [Don86] [Liu01]. La relación de rendimiento entre los canales [I-4] y [I-5] depende del etileno halogenado padre y la longitud de onda de disociación. Así, en la disociación UV a 193 nm, la relación 3-centros / 4-centros del FV y BrV fueron de  $\sim 3$  y  $\sim 4$ , respectivamente [Lin01]. Estos resultados están de acuerdo con los estudios teóricos [Abr95] de la superficie potencial del estado fundamental en los etilenos halogenados, mostrando que el proceso de eliminación vía 3-centros tiene una barrera de transición menor que la eliminación vía 4-centros.

En la DMFIR unimolecular del fluoruro de vinilo [Cab85], estudiando la emisión IR de los fragmentos excitados vibracionalmente, se mostró que los procesos 3- y 4-centros proceden competitivamente, estando este último ligeramente favorecido. En otros estudios anteriores [Qui80], el promedio de la energía vibracional contenida en los fragmentos HF producidos mediante la DMFIR no colisional del fluoruro de vinilo fue de  $\sim 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ , que concuerda con la estimación de Kato y Morokuma para el proceso de 4-centros de este sistema [Kat81]. Sin embargo, en la fotoquímica IR del CIV, usando cromatografía de gases / espectroscopía de masas (GC/MS) para el análisis de los productos de disociación, Reiser y colaboradores [Rei79b] encontraron que el 60-70 % del HCl fue formado a través del canal  $\alpha, \alpha$  (3-centros) Es importante mencionar que este experimento fue llevado a cabo con una presión, de la molécula padre, mayor que 10 hPa, lejos del régimen unimolecular.

## I.5 OBJETIVOS.

A lo largo de esta Introducción hemos dado una visión general de los procesos de excitación y disociación multifotónicos y de las técnicas más adecuadas para su estudio. El objetivo fundamental que ha dado lugar a la presente Memoria ha sido la aplicación de estos procesos a la molécula BrV cuya disociación multifotónica en el infrarrojo no se había llevado a cabo anteriormente. De especial interés para nosotros ha sido el estudio de la influencia de las condiciones experimentales de irradiación en la

distribución de las poblaciones de los estados fundamental y electrónico de los radicales formados, así como de las temperaturas vibracional y rotacional con que son producidos y la obtención de datos cinéticos de estos radicales. Para alcanzar este fin hemos estudiado la variación de la población de radicales formados siguiendo la evolución temporal de un nivel vibracional del estado fundamental, de una parte con un gas de relleno monoatómico Ar, y de otra en presencia de gas poliatómico frío o calentado vibracionalmente mediante un segundo láser infrarrojo. Con los resultados experimentales obtenidos y la ayuda de un modelo de ecuaciones cinéticas planteado proponemos un esquema que explique los mecanismos que tienen lugar en los procesos de DMFIR del BrV.

Los estudios en tiempo real se han realizado mediante la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser como herramienta fundamental, complementada por técnicas de Luminiscencia Espontánea Visible e Infrarroja. La determinación de los productos finales se ha realizado mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier. En el caso de productos sólidos se ha empleado también la Espectroscopia Raman.

## II. SISTEMAS EXPERIMENTALES.

En este capítulo describimos los sistemas experimentales empleados en esta memoria. En primer lugar describimos las fuentes láser tanto de fotólisis como de prueba y sus características. Hablaremos de los detectores utilizados para el control de los pulsos láser y la medición de sus energías. A continuación se describirán las configuraciones experimentales y las técnicas de detección empleadas en tiempo real. Mediante la LEV se identificarán los fotoproductos que se forman en estados electrónicamente excitados, la LEIR nos permite detectar los productos formados o la misma molécula padre excitados vibracionalmente, y con la técnica LIF se investigan los fotofragmentos formados en el estado electrónico fundamental. Después hablaremos de FTIR para el estudio de los productos finales estables y el estudio de espectroscopia Raman de los depósitos sólidos. Describiremos también las células de fotólisis, las moléculas utilizadas y finalmente hablaremos de cómo hemos tratado los datos experimentales y qué criterios hemos adoptado para estimar los errores experimentales.

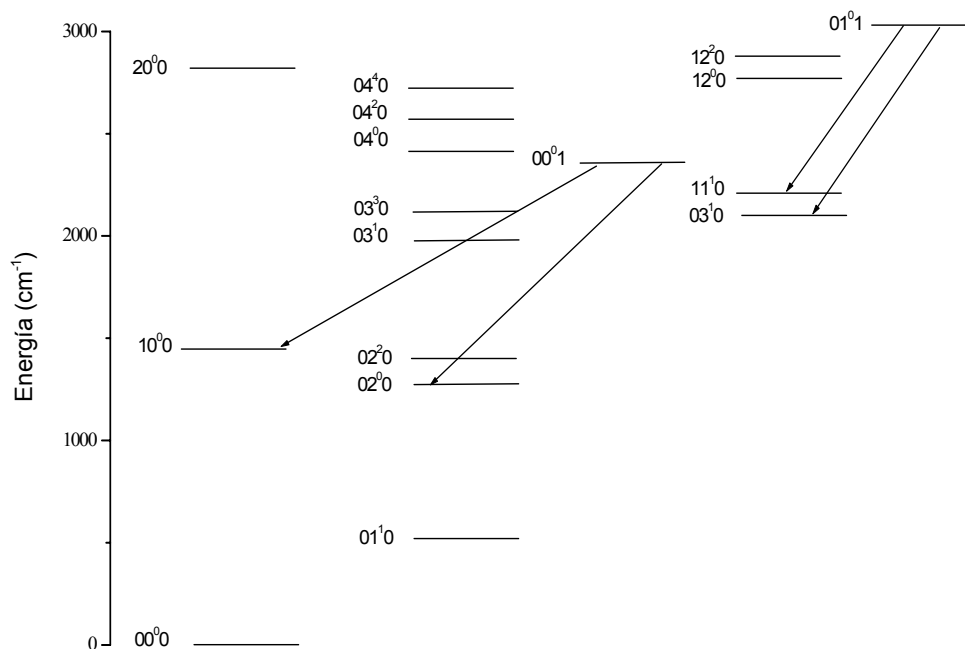
### II.1 SISTEMAS LÁSER.

#### II.1.1 LÁSERES INFRARROJOS.

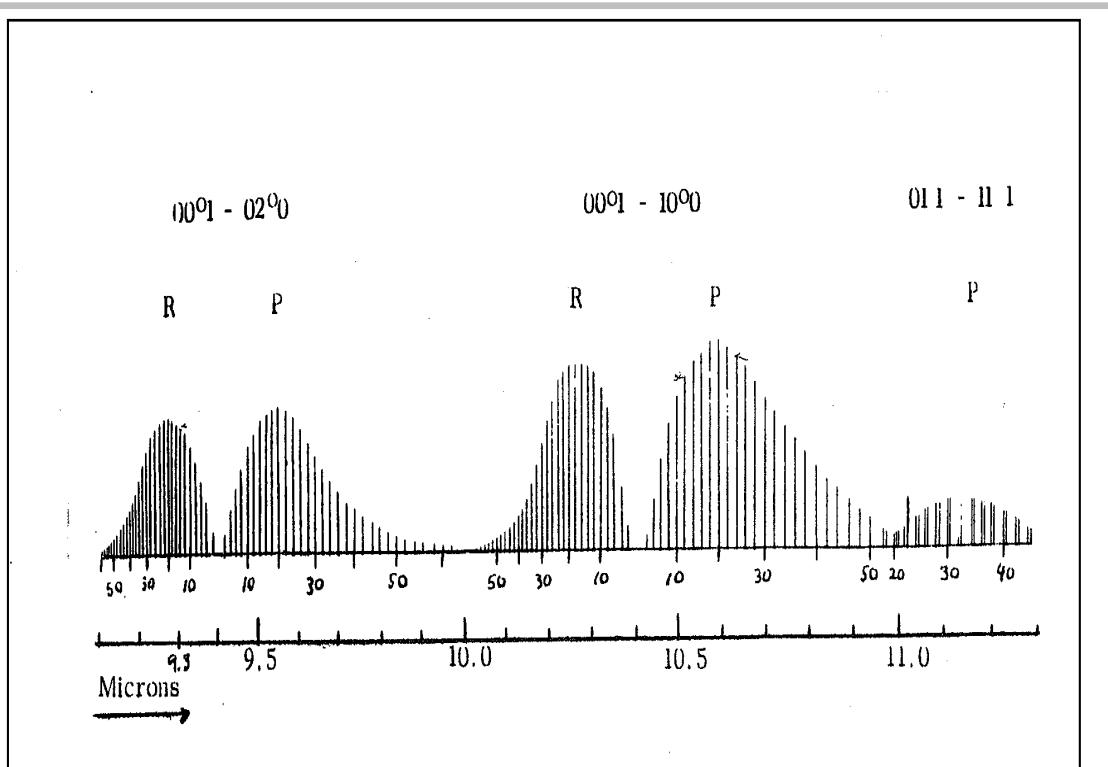
Para la excitación y la disociación de las moléculas estudiadas en esta memoria, hemos utilizado dos láseres de CO<sub>2</sub> de excitación transversal a presión atmosférica (TEA), modelos Lumonics K-101 y K-103. Estos láseres se adquirieron en forma de "kits" y se ensamblaron en nuestro laboratorio. El modelo K-101 tiene una cavidad de 1.8 metros, con un único electrodo de descarga. El modelo K-103 tiene tres electrodos y posee una cavidad de 2.5 metros. Ambos están equipados con ópticas delanteras multimodo, consistentes en espejos de germanio con reflectividad del 35% para el K-103 y del 85% para el K-101. El espejo posterior del resonador óptico está sustituido, en ambos casos, por una red de difracción optimizada para 10.6  $\mu\text{m}$  de 135 líneas por milímetro, que permite sintonizar la emisión de una de entre todas las posibles líneas láser. La divergencia del haz a la salida del resonador es de 3 mrad para el láser K-103, mientras es de 5 mrad para el láser K-101.

En los láseres TEA de  $\text{CO}_2$  la descarga eléctrica que realiza el bombeo al nivel láser superior, se produce en la dirección perpendicular al eje de la cavidad óptica. De esta manera se consigue que una gran cantidad de energía se transfiera al gas a unas presiones relativamente altas (atmosférica) y con un nivel de voltaje razonable (35-40 kV en nuestro caso). La cavidad se llena con una mezcla de  $\text{CO}_2$ , He y  $\text{N}_2$  en una proporción fija de 8% de  $\text{CO}_2$ , 8% de  $\text{N}_2$  y 84% de He. La presión en la cavidad es de 1.7 atm y se renueva continuamente con un flujo de 1.4 l / min. Estas condiciones son las recomendadas por el fabricante para obtener pulsos con la máxima energía de salida.

El medio láser lo constituyen las moléculas de  $\text{CO}_2$ . Las líneas de emisión del láser corresponden a transiciones vibro-rotacionales de esta molécula que se encuentran en la zona comprendida entre 9 y 11  $\mu\text{m}$ . En la **Figura II.1**, se da un esquema simplificado de los primeros niveles de vibración, excluyendo los niveles rotacionales para evitar la congestión de líneas que lo harían indescifrable, indicando alguna de las transiciones láser. En la **Figura II.2** se muestra la curva de ganancia del láser de  $\text{CO}_2$ .



**Figura II.1** Primeros niveles vibracionales de la molécula de  $\text{CO}_2$  con las distintas transiciones láser.



**Figura II.2:** Curva de ganancia del láser de CO<sub>2</sub>. En este trabajo hemos operado con las líneas 10P(24) a 10.63  $\mu\text{m}$  y 9R(34) a 9.26  $\mu\text{m}$ .

El estado cuántico de los niveles vibracionales de la molécula de CO<sub>2</sub> se designa mediante la notación habitualmente utilizada ( $v_1, v_2, v_3$ ), donde  $v_1$  y  $v_3$  están relacionados con los modos de vibración de tensión simétrica y asimétrica ‘*symmetrical and asymmetrical stretching modes*’ respectivamente,  $v_2$  está relacionado con el modo vibracional de flexión ‘*bending mode*’, y  $l$  es el número cuántico del momento angular vibracional.

Por diferentes razones, como son los tiempos de vida de los estados y su probabilidad de ser generados a partir del estado fundamental, el nivel (00<sup>0</sup>1) puede considerarse adecuado como nivel superior del láser y los niveles (10<sup>0</sup>0) y (02<sup>0</sup>0) como niveles inferiores.

El bombeo óptico de las moléculas de CO<sub>2</sub> al nivel láser superior se efectúa, además de por la acción directa de los electrones de la descarga, por transferencia de energía desde las moléculas de nitrógeno que también son excitadas por la descarga. El N<sub>2</sub> actúa como almacén de energía, y por lo tanto, afecta directamente a la potencia del

pico y a la anchura temporal del pulso. El helio tiene como misión despoblar mediante colisiones el nivel láser inferior del CO<sub>2</sub> de una forma rápida y eficaz [Wit87].

Una característica importante en la producción de un pulso de radiación en un láser es la incertidumbre en el tiempo que transcurre entre el momento en que se produce la señal de disparo del sistema eléctrico y el momento de la emisión del pulso. Esta incertidumbre viene determinada principalmente por la respuesta del interruptor de chispa o *spark-gap* al pulso de disparo. En nuestros láseres este tiempo varía entre 200 ns y 1  $\mu$ s, según las condiciones de presión del aire y de diferencia de potencial en el *spark-gap*. Nominalmente y con un ajuste óptimo de estas condiciones, se consigue reducir la incertidumbre a unos 200 ns. En las experiencias de irradiación con un único láser esta incertidumbre es irrelevante. Sin embargo en las experiencias de irradiación con dos láseres de CO<sub>2</sub> y en las experiencias de *fotólisis y prueba*, en donde es necesario producir los dos pulsos con un determinado retardo temporal controlable entre ellos, es preciso reducir la indeterminación en el instante de la emisión de los pulsos. Para conseguirlo hemos adaptado a nuestros láseres unos dispositivos de “baja incertidumbre en el disparo”, modelo Lumonics 524 Low Jitter Trigger. En esta nueva configuración la incertidumbre temporal se reduce hasta 50 – 100 ns.

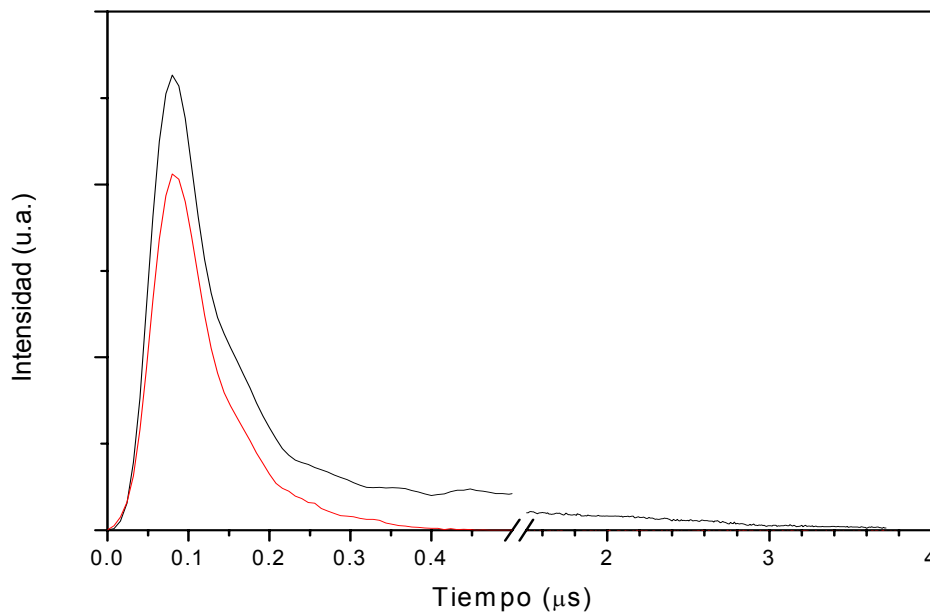
### II.1.1.1 CARACTERÍSTICAS TEMPORALES DEL HAZ INFRARROJO.

La forma temporal de los pulsos láser depende de las características de cada láser, de la proporción de la mezcla y la longitud de onda seleccionadas. En nuestro caso mantenemos constante la forma temporal del haz láser, debido a que siempre hemos utilizado las misma longitud de onda: 10.63  $\mu$ m para el K-103, y 10.63 y 9.26  $\mu$ m para K-101 y además hemos empleado la misma concentración de la mezcla de los tres gases optimizada para obtener la máxima energía.

Para la medida del perfil temporal, hemos usado un detector de dragado fotónico (photon-drag) acoplado con un amplificador de señal. En la **Figura II.3** mostramos los perfiles temporales típicos del pulso láser, tanto para los pulsos con (pulso largo) como sin cola (pulso corto); mientras que en la **Tabla II.1** se especifican algunas de sus características. Como podemos observar, el perfil consta de un pico pronunciado con una anchura a media altura que oscila entre 85 y 164 ns, seguido de una cola que puede alcanzar hasta 4  $\mu$ s. Como puede verse en la **Tabla II.1** la cola del pulso canaliza un



alto porcentaje de la energía total, lo que nos lleva a no despreciarla al estimar la duración del pulso. El pulso infrarrojo corto se obtiene eliminando el  $N_2$  de la mezcla de gases; es poco más estrecho temporalmente que el obtenido cuando alguna proporción de  $N_2$  está presente y las energías del pico son prácticamente iguales. Sin embargo, la energía total contenida en el pulso infrarrojo largo, integrada a todo el tiempo en que dura, es mucho mayor.



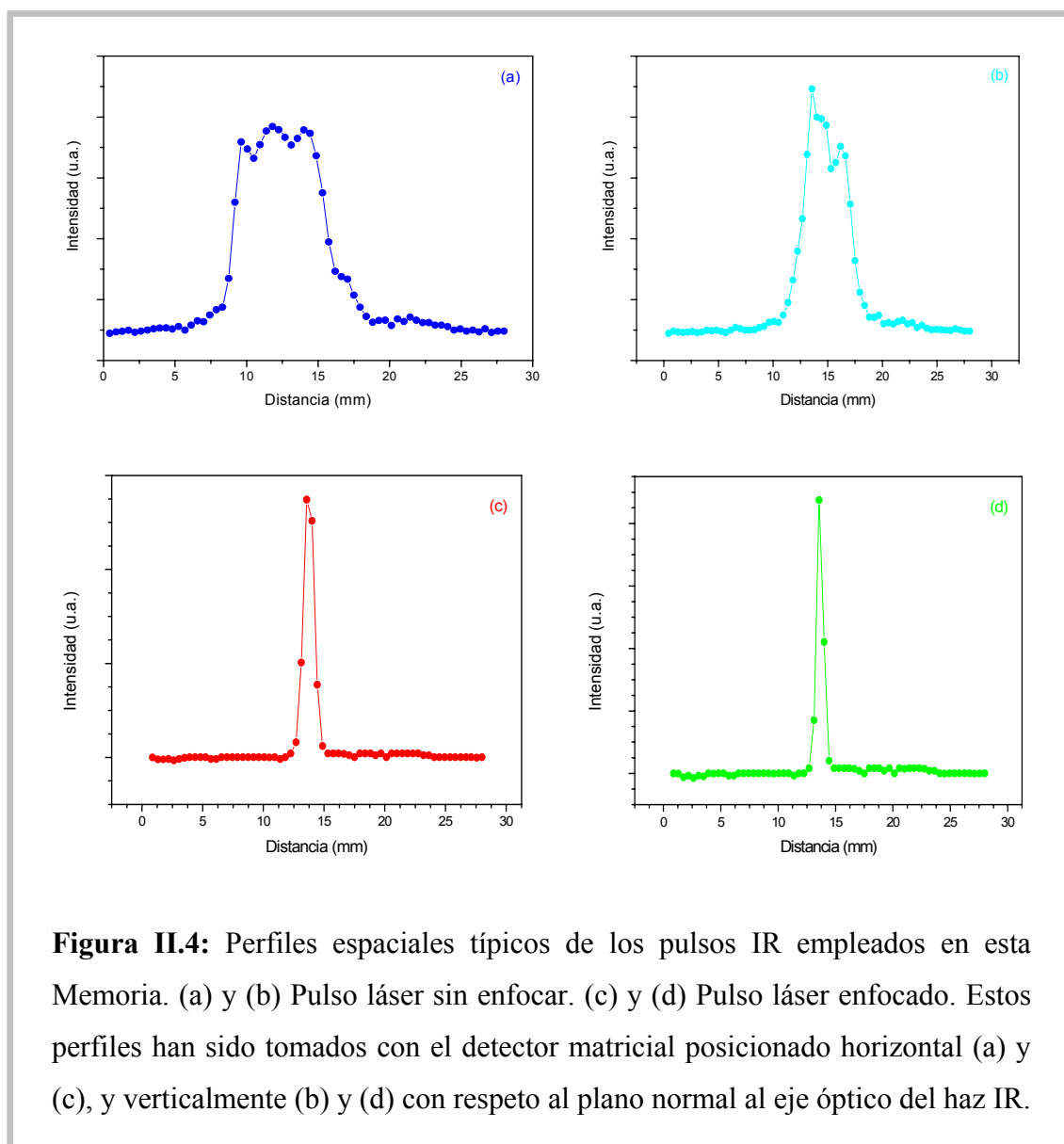
**Figura II.3:** Perfiles temporales de los dos tipos de pulsos de láser de  $CO_2$ . (—) pulso IR largo y (—) pulso IR corto.

**Tabla II.1:** Características temporales de los pulsos infrarrojos utilizados en las experiencias descritas en esta memoria.  $\Delta t$  es la anchura temporal a mitad de altura del pico en ns.  $\%_p$  es el porcentaje de la energía total que se concentra en el pico y  $\%_{1\mu s}$  es el porcentaje de energía durante el primer  $\mu s$ , desde el comienzo del pulso.

$\lambda$ ( $\mu m$ )	Láser K – 101			Láser K - 103		
	$\Delta t$	$\%_p$	$\%_{1\mu s}$	$\Delta t$	$\%_p$	$\%_{1\mu s}$
9.26	164	83	94	—	—	—
10.63	—	—	—	65	45	71

### II.1.1.2 CARACTERÍSTICAS ESPACIALES DEL HAZ INFRARROJO.

Para determinar la forma espacial de los pulsos láser, hemos utilizado una matriz lineal de detectores piroeléctricos (**apartado II.2**). En la **Figura II.4** presentamos un ejemplo del perfil espacial del haz IR (colimado y enfocado) empleado en esta memoria, obtenido con el detector matricial posicionado horizontal y verticalmente en el plano perpendicular al eje óptico del haz IR. Con estas medidas hechas con el detector podemos medir el área transversal de los pulsos láser. El criterio que hemos utilizado ha sido tomar los valores que corresponden a la anchura a media altura de la intensidad del pulso registrado mediante el detector matricial en ambas posiciones.



El área del haz la calculamos como la de una elipse debido a que las anchuras tomadas en las dos posiciones del detector no son iguales como se aprecia en la **Figura II.4**. En la **Tabla II.2** se muestran los valores asociados a los perfiles mostrados, en la **Figura II.4**.

**Tabla II.2:** Secciones transversales de los haces infrarrojos empleados en las experiencias descritas en esta memoria.

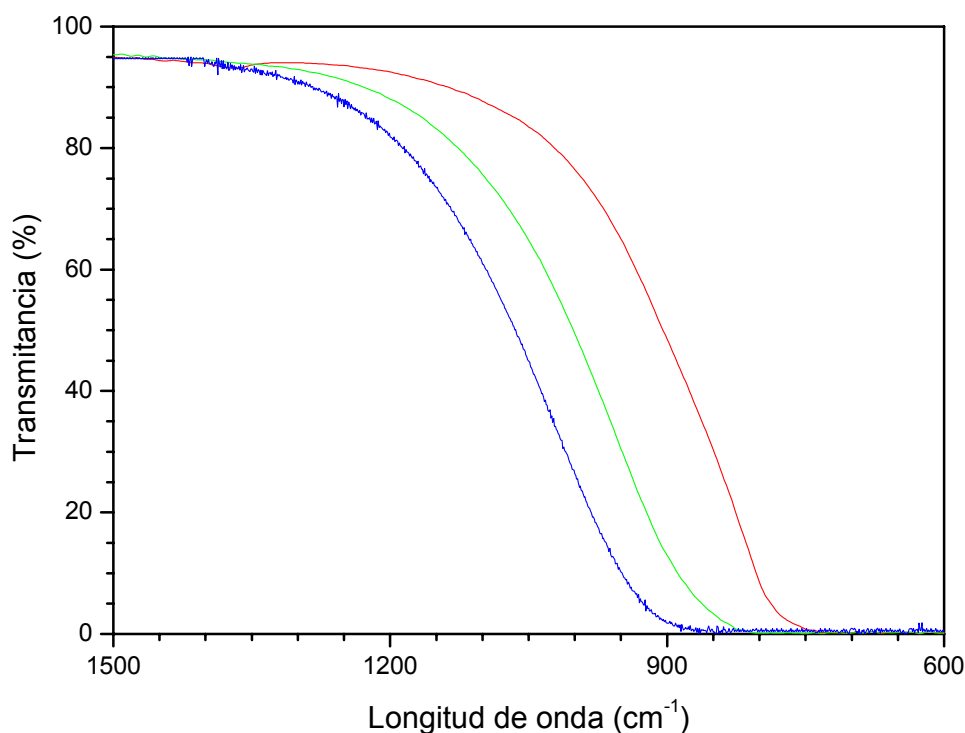
	Área del haz colimado en (cm <sup>2</sup> )	Área de haz enfocado en (cm <sup>2</sup> )
<b>K – 101 (9.26 μm)</b>	0.283 ± 0.014	–
<b>K – 101 (10.63 μm)</b>	–	(7.5 ± 0.8) x 10 <sup>-3</sup>
<b>K – 103 (10.63 μm)</b>	–	(8.3 ± 0.8) x 10 <sup>-3</sup>

### II.1.1 3 ENERGÍA Y FLUENCIA.

Para atenuar y limitar la energía de los pulsos hemos utilizado un juego de atenuadores de fluoruro cálcico (CaF<sub>2</sub>). La característica de estos atenuadores es absorber en la región de 9 – 11 μm, por lo que utilizando discos de diferente espesor conseguimos atenuar el haz del láser de CO<sub>2</sub> a voluntad. En la **Figura II.5** se muestran los espectros infrarrojos de diferentes atenuadores de CaF<sub>2</sub> con diferente espesor, donde puede verse como la absorción depende del espesor y de la longitud de onda, especialmente en el intervalo en el que emiten los láseres de CO<sub>2</sub>.

Para medir la energía de los pulsos hemos empleado dos detectores piroeléctricos para láseres pulsados de alta potencia como indicamos después (**apartado II.2**).

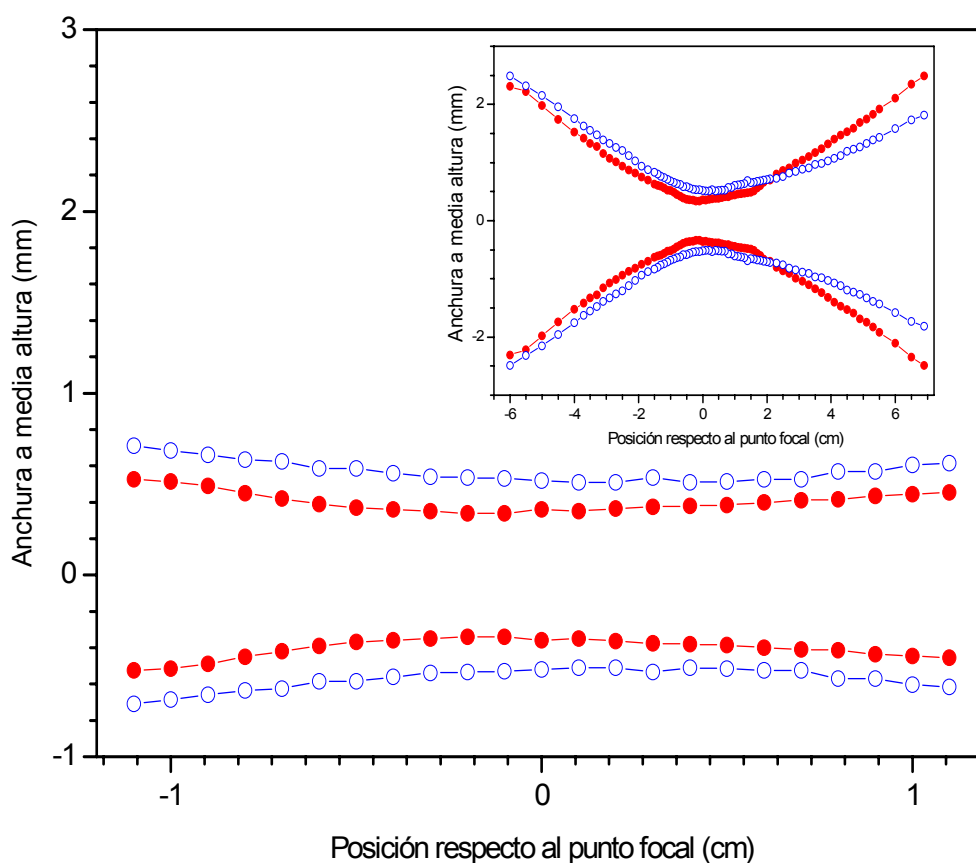
La fluencia de un pulso láser se define como la energía del pulso incidente por unidad de superficie (**Capítulo I**). Para calcularla, además de medir la energía, hemos utilizado los valores de la anchura espacial del haz obtenidos con la matriz de detectores (**apartado II.2**).



**Figura II.5:** Ejemplos de espectros infrarrojos de tres atenuadores de  $\text{CaF}_2$  con diferente espesor utilizados en esta memoria. (—) 1 mm de espesor. (—) 2 mm de espesor. (—) 6 mm de espesor.

La caracterización espacial del haz es fundamental para conocer la zona donde se produce la disociación de la molécula en la célula de fotólisis y, por consiguiente, elegir la zona alrededor del foco en la que se puede considerar constante la fluencia. Hemos calculado la sección transversal del haz infrarrojo en diferentes puntos, alrededor del foco y a lo largo de su dirección de propagación, midiendo la anchura del haz en los dos ejes normales a su dirección de propagación. Para ello hemos desplazado a lo largo del eje óptico del haz IR el detector de matrices piroléctricos y manteniendo fija la lente de NaCl de 24 cm de distancia focal que enfoca el láser de  $\text{CO}_2$ . Los resultados se dan en la **Figura II.6**, donde hemos representado la anchura a media altura del perfil espacial del pulso láser IR frente a la distancia entre el detector y el punto focal nominal de la lente, este último pertenece al eje óptico de detección. Como se aprecia en dicha grafica, el radio medio del haz IR ( $10.63 \mu\text{m}$ ) en el foco es 0.44 mm y 0.58 mm, para cada uno de los ejes perpendiculares al eje óptico del pulso láser IR, y la profundidad de foco es  $\approx 22 \text{ mm}$ , pudiéndose considerar los radios constantes en  $\pm 10$

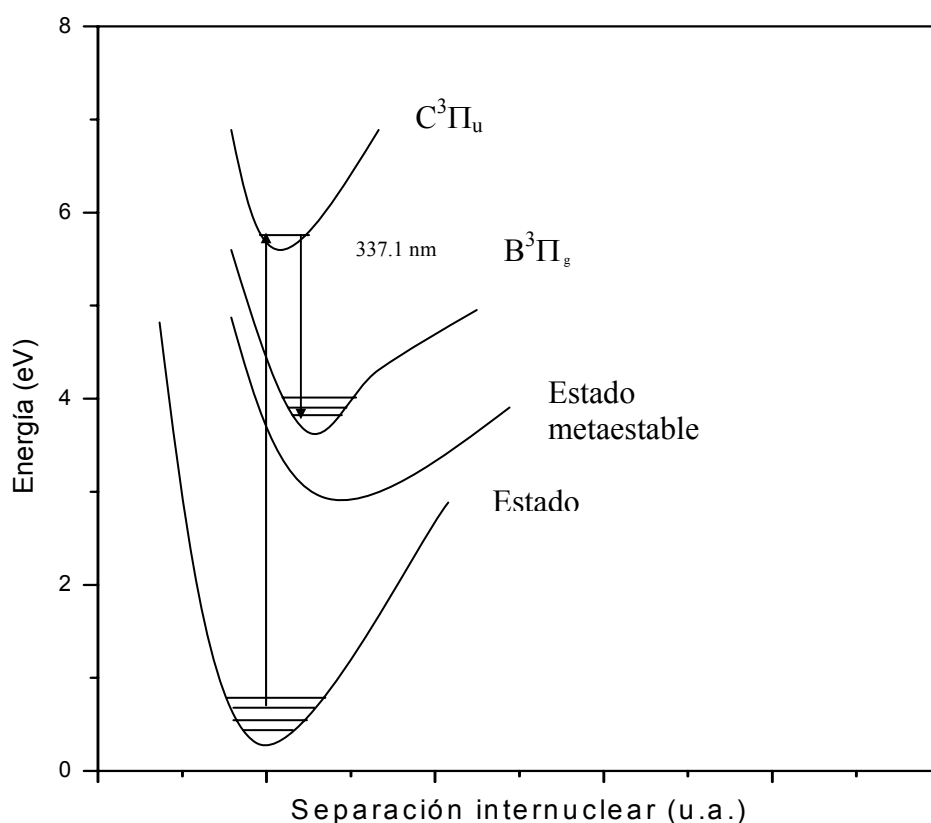
mm alrededor del foco de la lente, y en consecuencia la fluencia constante en dicho intervalo. Debido a esto hemos trabajado con una rendija de apertura en el monocromador de un máximo de 2 mm y una relación objeto / imagen de 1:1 en la lente utilizada para enfocar en la rendija la señal producida en el foco. En las experiencias de LEV en las que hemos empleado un filtro interferencial la apertura que limitaba la detección era la de la caja del fotomultiplicador que tiene un diámetro de 1.5 cm, por lo que también en este caso se puede considerar que la fluencia es constante. El valor de fluencia utilizado en los experimentos de disociación del BrV, salvo que se indique implícitamente, ha sido  $180 \text{ J. cm}^{-2}$ .



**Figura II.6:** Cintura del haz IR de  $\text{CO}_2$  K-103 con la lente de NaCl de 24 cm de focal. (●) anchura registrada con el detector matricial en la posición vertical y (○) anchura registrada con el detector matricial en la posición horizontal (ver texto).

Para llevar acabo las experiencias de LIF hemos empleado un láser de colorante bombeado por otro de  $N_2$ . Este último es un láser modelo PRA NL1000 que emite a 337.1 nm pulsos de una energía nominal de 1.4 mJ a una frecuencia máxima de 20 Hz.

El medio activo lo constituyen las moléculas del  $N_2$  puro, a unas presiones de 3.06 atm para primer *spark-gap* y 5.44 atm para la cavidad. Las moléculas de  $N_2$  son excitadas mediante una descarga de alto voltaje (17 kV) transversal al eje óptico poblando el nivel láser superior como se indica en la **Figura II.7**. La emisión tiene lugar desde el nivel superior  $C^3\Pi_u$  al nivel inferior  $B^3\Pi_g$ . El estado  $C^3\Pi_u$  tiene una alta eficiencia de excitación por electrones comparada con la del estado  $B^3\Pi_g$ . La rápida población y el decaimiento del nivel láser superior producen una alta ganancia, permitiendo que el láser de  $N_2$  opere por superradiancia sin espejo en la salida.

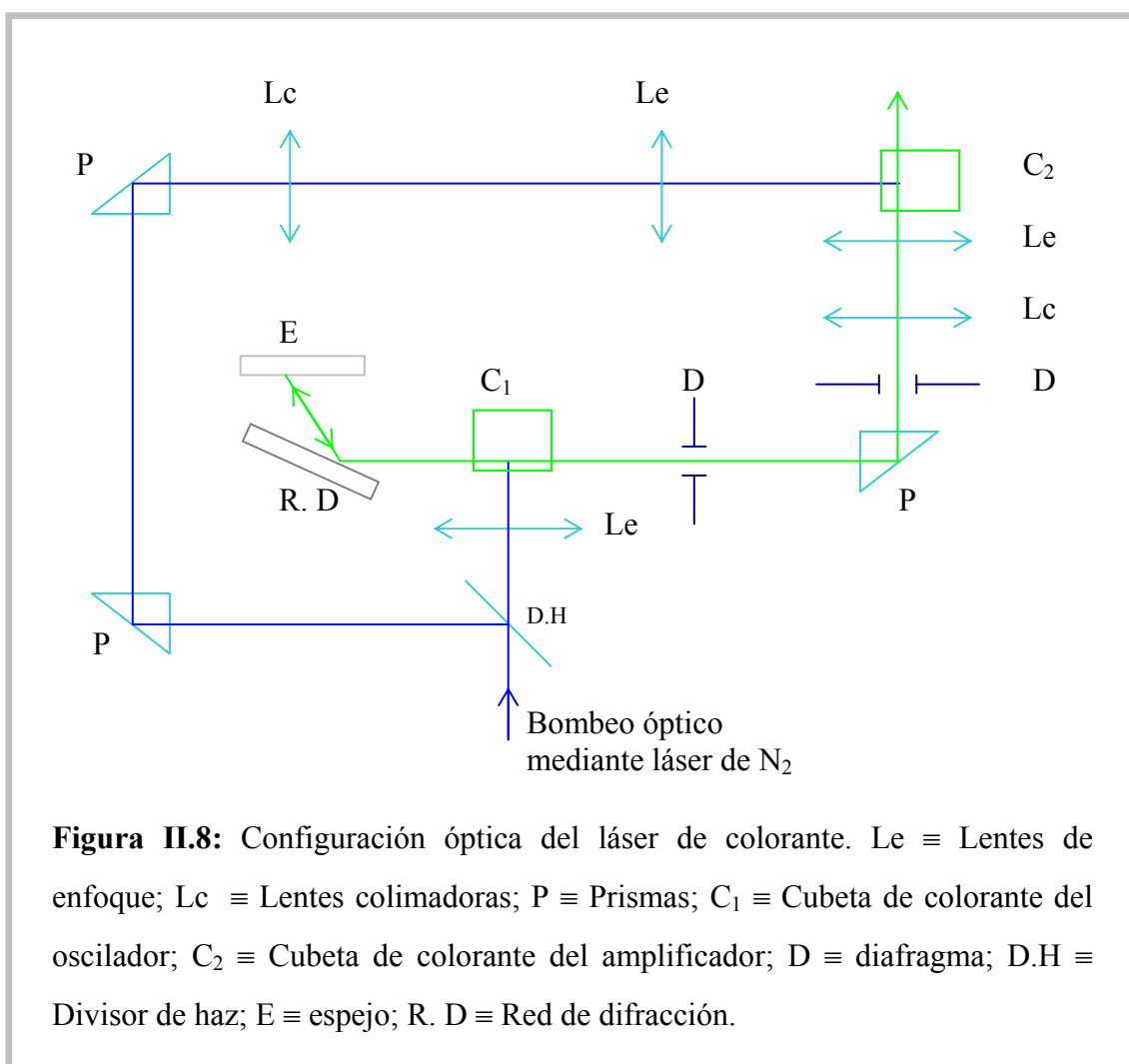


**Figura II.7:** Estados involucrados en la transición del láser de  $N_2$ .

### II.1.3 LÁSER DE COLORANTE.

Hemos utilizado un láser de colorante comercial modelo PRA LN107 constituido por un oscilador y un amplificador. En la **Figura II.8** se muestra el esquema de operación de este láser.

El oscilador consiste de una lente cilíndrica de cuarzo (Le), cubeta ( $C_1$ ), red de difracción (RD) de 1800 líneas / mm, y un espejo sintonizador (E). El medio activo está contenido en la cubeta ( $C_1$ ) de base cuadrada de 1 cm de lado situada en el interior del subsistema óptico (oscilador).



El control micrométrico fino del ángulo que forma el espejo sintonizador con la red de difracción permite seleccionar la longitud de onda de salida del láser. La etapa amplificadora está formada por una segunda cubeta de colorante, y las ópticas

adecuadas (prismas, lentes). El haz resultante posee una energía aproximada de 50  $\mu\text{J}$  medida con un *Joulemeter* (**apartado II.2**). El pulso posee una anchura temporal de unos 500 ps y una anchura espectral de 0.04 nm.

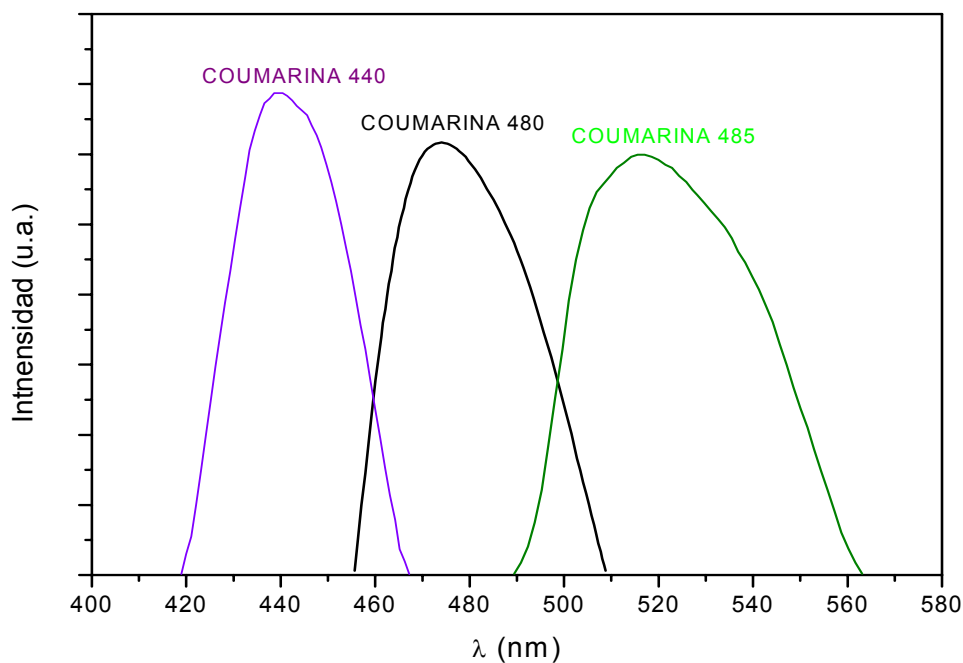
En nuestros experimentos hemos utilizado diferentes colorantes dependiendo de la zona espectral probada: así, hemos empleado *Coumarina 485* disuelta en etanol con una concentración molar de  $1 \times 10^{-2}$  M, y con un máximo de emisión a 520 nm. Este colorante nos sirvió para el estudio de las bandas (0,0) y (1,1) del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u)$ , centradas a 516 nm y 512.5 nm respectivamente. Hemos utilizado también la *Coumarina 480* disuelta en metanol, con una concentración molar de  $5.64 \times 10^{-3}$  M, y con un máximo de emisión a 470 nm, para el estudio de las bandas (1,0) y (2,1) del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u)$  centradas a 473.8 y 471.3 nm respectivamente. Además, hemos empleado la *Coumarina 440* disuelta en etanol, con una concentración molar de  $1.43 \times 10^{-3}$  M, y con un máximo de emisión a 437 nm, para detectar la banda (2,0) del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u)$  centrada a 437.2 nm, y para estudiar el sistema  $\tilde{A} A_u \rightarrow \tilde{X} \Sigma_g^+$  del  $\text{C}_2\text{H}_2$  que absorbe en la zona ultravioleta comprendida entre 240 a 300 nm y para detectar el  $\text{CF}(\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi)$  que absorbe en la zona espectral comprendida entre 220 a 300 nm, hemos empleado además un doblador de frecuencias. En la **Figura II.9**. Se muestran los espectros de emisión de los colorantes empleados en nuestros experimentos. Mostramos también en la **Tabla II.3** los diferentes colorantes, el disolvente adecuado, concentraciones utilizadas y las bandas de radicales a estudiar.



**Tabla II.3:** Diferentes colorantes empleados en esta memoria, junto con el disolvente adecuado, concentraciones utilizadas y las bandas de radicales a estudiar.

Colorante empleado	Disolvente	Concentración molar	Rango espectral (nm)	Radical y banda a detectar	
Coumarina 485	Etanol	$1 \times 10^{-2}$ M	490–560	$C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ .	(0,0)
					(1,1)
Coumarina 480	Metanol	$5.64 \times 10^{-3}$ M	464–506	$C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ .	(1,0)
					(2,1)
				$CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$	(0,1)
Coumarina 440	Metanol	$1.43 \times 10^{-3}$ M	418–465	$C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ .	(2,0)
				$CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$	(0,0)
				$C_2H_2$ ( $\tilde{A} A_u \rightarrow \tilde{X} \Sigma_g^+$ )	(a)
				$CF(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$	(a)

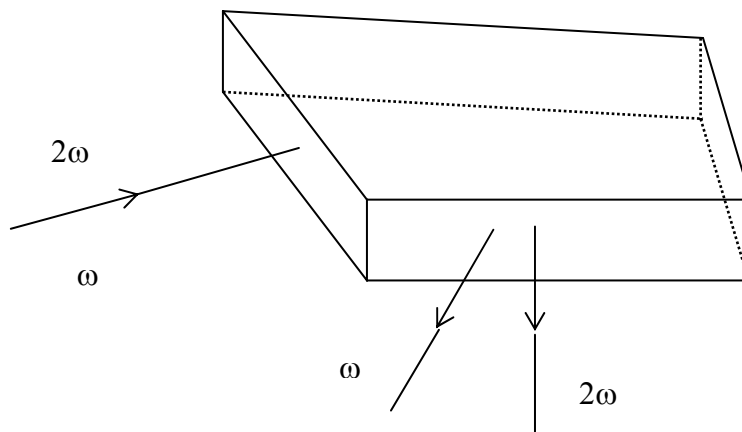
<sup>(a)</sup> Hemos empleado un doblador de frecuencias para el estudio de estos sistemas. Para las bandas de estos sistemas ver **Capítulo IV**.



**Figura II.9:** Curvas de emisión de los colorantes orgánicos empleados en la detección de los radicales estudiados en esta memoria.

### II.1.4 UNIDAD DE GENERACIÓN DEL SEGUNDO ARMÓNICO

Para la generación del segundo armónico de la radiación fundamental, hemos utilizado un dispositivo comercial Modelo PRA L – 2X, acoplado al láser del colorante. Este dispositivo está formado por dos lentes (colimadora y focalizadora) y un cristal no lineal montado en una pieza rotatoria que permite trabajar con diferentes cristales. En nuestros experimentos descritos en el **Capítulo IV**, hemos utilizado un cristal BBO (*beta borato de bario*,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) para doblar en frecuencias la radiación emitida por la *Coumarina 440*. El cristal de dimensiones  $5 \times 5 \times 6.5 \text{ mm}^3$ , está cortado a  $65^\circ$  respecto a su eje óptico, su respuesta espectral comprende desde 430 hasta 480 nm. El doblado de frecuencia es del tipo I, de modo que la frecuencia del segundo armónico y la frecuencia de la radiación fundamental presentan el mismo plano de polarización. La eficiencia en la generación del segundo armónico se puede estimar mediante el cociente entre la energía del segundo armónico, y la energía de la radiación fundamental. En nuestros experimentos la eficiencia es alrededor del 6%. Para la separación de la radiación principal y doblada, se utiliza un prisma *Pellin – Broca* de cuarzo *Spectrosil* cuyo esquema aparece en la **Figura II.10**.



**Figura II.10:** Esquema del prisma Pellin Broca.

## II.2 DETECTORES.

Como hemos mencionado antes, para medir la energía del láser de CO<sub>2</sub>, hemos utilizado dos diferentes detectores piroeléctricos. Uno de ellos es el modelo **Lumonics 20 D** con un área de  $\approx 18 \text{ cm}^2$  y un umbral de detección de energía de 5 mJ. El otro es un pirómetro **Molelectron J25**, de  $6 \text{ cm}^2$  de superficie y un valor umbral para la detección de 2 mJ. El error en la calibración de los pirómetros es en ambos casos del 5% y la variación de su respuesta sobre la superficie es de, como máximo un 5% respecto a la que presenta en el centro. En la mayoría de las experiencias hemos procurado que el detector estuviera lo más centrado posible respecto al haz infrarrojo, lo que hace que el error relativo de unas medidas a otras no sea superior al 3%. Siempre hemos empleado, junto con los pirómetros, atenuadores de rejilla previamente calibrados para situarse debajo del umbral de daño de los detectores.

Para ver la forma del perfil temporal del haz IR, hemos empleado un **photon-drag**, modelo **Rofin Sinar 7080** acoplado con un amplificador de señal, modelo **Rofin Sinar 7090(x10)**. El tiempo de respuesta de este detector es menor de 1 ns.

En cuanto a la detección de la forma espacial de los pulsos láser IR, se utilizó un **detector de perfiles** de haz, modelo **Delta Developments Mark IV**. El detector consiste de una matriz lineal de 60 detectores piroeléctricos con una longitud total de 26.2 mm y una resolución de 0.4375 mm.

En los experimentos llevados a cabo mediante la técnica LIF, al monitorizar simultáneamente los pulsos láser de fotólisis y el láser de prueba, fue necesario controlar la energía relativa del láser de colorante. Para ello, hemos empleado un **fotodiodo de silicio** de alta velocidad Thorlabs modelo **DET2 – SI**, cuya respuesta espectral comprende el rango 200–1100 nm. La energía del haz de colorante fue medida en forma absoluta mediante un **Joulemeter** modelo **ED–100 A**.

La fluorescencia IR se detecta mediante un detector de **InSb** de la firma Grasby Infrared modelo **IS–I** que funciona en modo fotovoltaico. El detector con ventana de Zafiro está instalado en un dewar metálico, lo que permite refrigerar por nitrógeno

líquido para alcanzar la temperatura de funcionamiento de 77 K. El rango espectral de detección es de 2.5 a 5.5  $\mu\text{m}$ . Su área activa es de 0.007854  $\text{cm}^2$ . El detector está equipado de un *preamplificador* apropiado, modelo **DP 8100** para mejorar el resultado de la relación señal ruido.

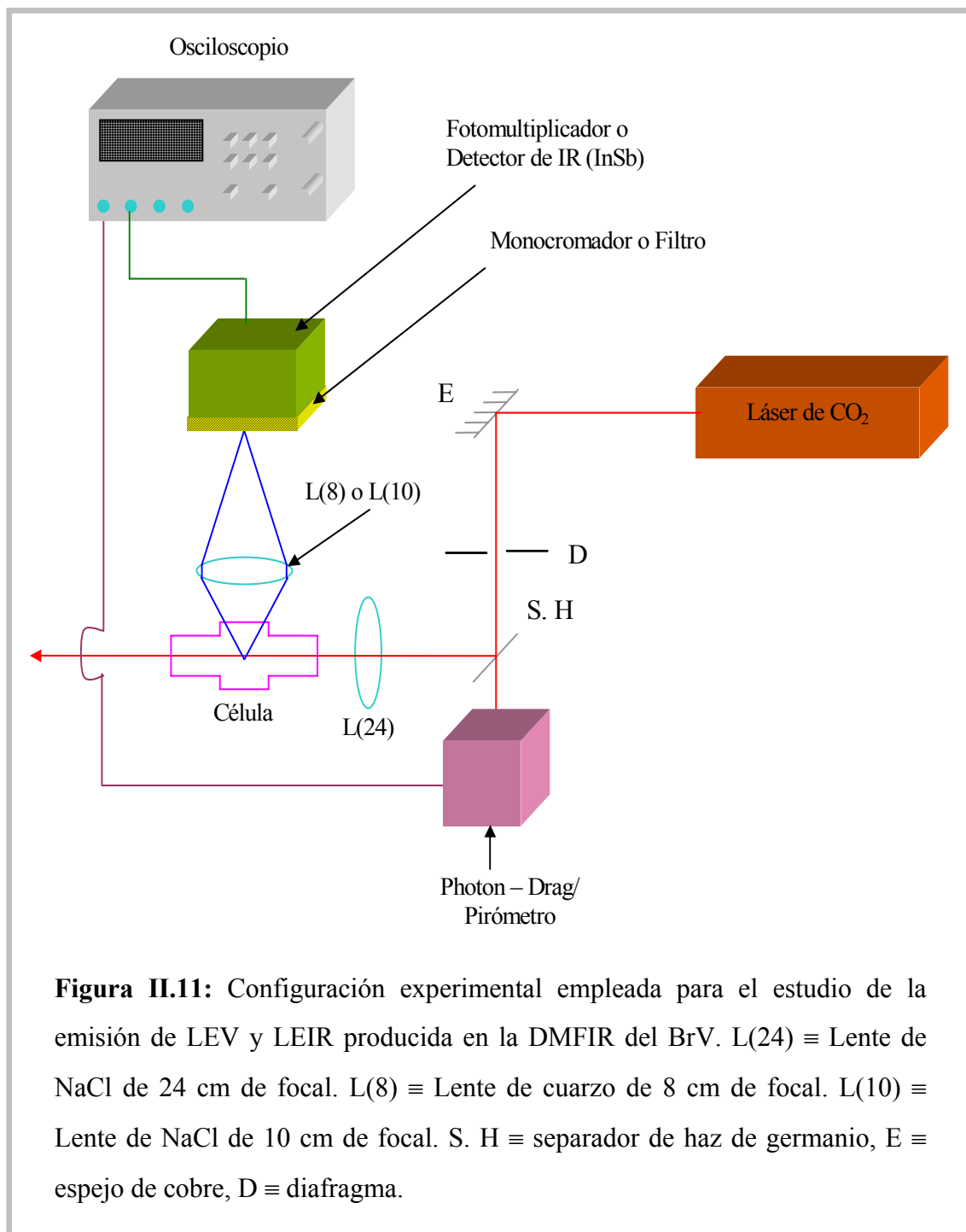
Para la detección de la fluorescencia tanto la visible como la ultravioleta hemos empleado dos fotomultiplicadores. Uno de ellos es un **RCA 1P28** cuya respuesta temporal es de 1.9 ns y de una respuesta espectral comprendida entre 200 y 700 nm. El otro es un **Hamamatsu R928**, con una respuesta temporal de 2.2 ns, y respuesta espectral que pertenece al intervalo de longitudes de onda comprendida entre 185 y 900 nm. Los fotomultiplicadores se alimentan con una fuente de alta tensión estabilizada modelo **Barkley Nucleonics**, AP-3. La respuesta de ambos es lineal en el rango de voltaje comprendido entre 700–1000 V, en nuestros experimentos siempre hemos alimentado los fototubos a un valor de voltaje en este rango para mantener la linealidad.

## II.3 SISTEMAS DE DETECCIÓN.

### II.3.1 LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA VISIBLE E INFRA-ROJO.

El esquema utilizado en este tipo de experimentos está representado en la **Figura II.11**. La radiación IR procedente del láser de fotólisis se conduce mediante ópticas adecuadas (espejo de cobre, diafragma, separador de haz de germanio) y se focaliza en el centro de la célula, donde se encuentra la sustancia a estudiar o bien en régimen de flujo o bien en célula estanca. Hemos empleado una lente de NaCl de 24 cm de distancia focal, situada en la entrada de la célula. En estas condiciones la sección transversal en las ventanas y en el foco de la célula es de 3  $\text{cm}^2$  y 0.80  $\text{mm}^2$ , respectivamente, lo que supone un límite máximo para unos valores de fluencia de 180  $\text{J}/\text{cm}^2$  (**apartado II.1.1 3**). La longitud de onda del láser utilizada fue de 10.63  $\mu\text{m}$ , que corresponde a la línea 10P(24) que es resonante con el modo torsión  $\nu_5$  del enlace  $\text{CH}_2\text{-CHBr}$  del BrV [Ron97] [Rah01]. El separador de haz IR presenta (S. H en la **Figura II.11**) una transmitancia del 50% aproximadamente. El porcentaje de energía no

utilizado para irradiar la muestra fue llevado a los detectores adecuados (photon-drag o pirómetro), para controlar y caracterizar los pulsos.



La LEV y LEIR producida en el proceso de disociación, se observa a 90° respecto a la dirección de propagación del láser de CO<sub>2</sub>, en la forma que queda reflejado en la **Figura II.11**, a través de una de las ventanas de vidrio laterales de la célula de fotólisis. En el caso de la LEIR la ventana lateral de observación fue de fluoruro cálcico (CaF<sub>2</sub>)

de muy pequeño espesor. La radiación emitida es recogida mediante una lente de cuarzo de 8 cm en el caso de LEV y una lente de cloruro sódico de 10 cm de focal en el caso de la LEIR, formando así la imagen de la región en la que se emite la fluorescencia en el monocromador o filtro utilizado. En el caso de la LEV hemos empleado un monocromador de red visible (**apartado II.5**). En ciertos experimentos, en lugar del monocromador, hemos utilizado diferentes filtros interferenciales. Además en la detección de la LEIR hemos empleado filtros infrarrojos. En la **Tabla II.4** se dan los diferentes filtros utilizados en este trabajo. A la salida del monocromador utilizado en nuestros experimentos -o en su caso, de los filtros- hay acoplado un fotomultiplicador que transforma la señal de fluorescencia visible en un pulso eléctrico (**apartado II.2**). Para el registro de la señal de LEIR se acopló a los filtros IR el detector de InSb.

El impulso procedente del fotomultiplicador o del detector InSb para la detección de la LEIR, es recogido mediante un osciloscopio digital Tektronics TDS 540 disparado con el *photon-drag*. El osciloscopio tiene 500 MHz de ancho de banda y una velocidad de digitalización de 1 Gmuestras/s en un canal o 250 Mmuestras/s por canal, hasta un máximo de 4 canales. La precisión en la amplitud vertical es del 1%.

Mediante el osciloscopio controlamos la escala de intensidades con que se recoge la señal, para mantener la intensidad en el pico de la señal en todos los casos por debajo de 1 V.

Las señales se almacenan y se tratan en un ordenador personal conectado al osciloscopio mediante una tarjeta NI-488A (GPIB-IEEE). La secuencia de acontecimiento es la siguiente: el láser se dispara y, para una misma longitud de onda del monocromador -o filtros en su caso, se recogen tantos datos como se le haya indicado al programa al comienzo de la adquisición de las señales. Una vez registrados, el ordenador procede a realizar un promedio y almacenar el dato en un fichero.

Las señales, tanto de la LEV como de LEIR, son un promedio de 20 señales. Para obtener este promedio y, para un conjunto dado de condiciones experimentales hemos efectuado una discriminación manual de las señales individuales determinando cual es el intervalo de intensidades en el que oscilan las señales (LEV, LEIR) con una variación de un 10% aproximadamente. Una vez fijados estos intervalos, excluíamos del promedio aquellas señales individuales cuyas intensidades estuviesen fuera de ellos.

La intensidad de la LEV ha sido obtenida integrando la señal entre 0 y 7  $\mu\text{s}$ , mientras que en la LEIR se integró entre 0 y 60  $\mu\text{s}$ , debido a que el tiempo de respuesta del detector IR es mucho mayor.

**Tabla II.4:** Diferentes filtros interferenciales utilizados en esta Memoria.

Técnica	Filtro	Anchura espectral del filtro	Especie detectada
LIF, LEV	560 nm	10 nm	$\text{C}_2(0,1)$
LIF, LEV	488 nm	10 nm	$\text{CH}(0,1)$
LEV	435.7 nm	8.5 nm	$\text{CH}(0,0)$
LEIR	3017 nm	55 nm	$\text{C}_2\text{H}_2(\nu_3)^{(a)}$
LEIR	3341 nm	156 nm	$\text{BrV}(\nu_{12})^{(b)}$
LEIR	3757 nm	62.4 nm	$\text{HBr}(\nu_1)^{(c)}$

<sup>(a)</sup>  $\nu_3$  corresponde al modo de vibración de tensión asimétrica C–H del  $\text{C}_2\text{H}_2$  [Liu01].

<sup>(b)</sup>  $\nu_{12}$  correspondiente al modo de vibración de tensión asimétrica C–H del BrV [Ron97], [Rah01].

<sup>(c)</sup>  $\nu_1$  corresponde al modo de vibración de tensión H–Br del HBr [Liu01].

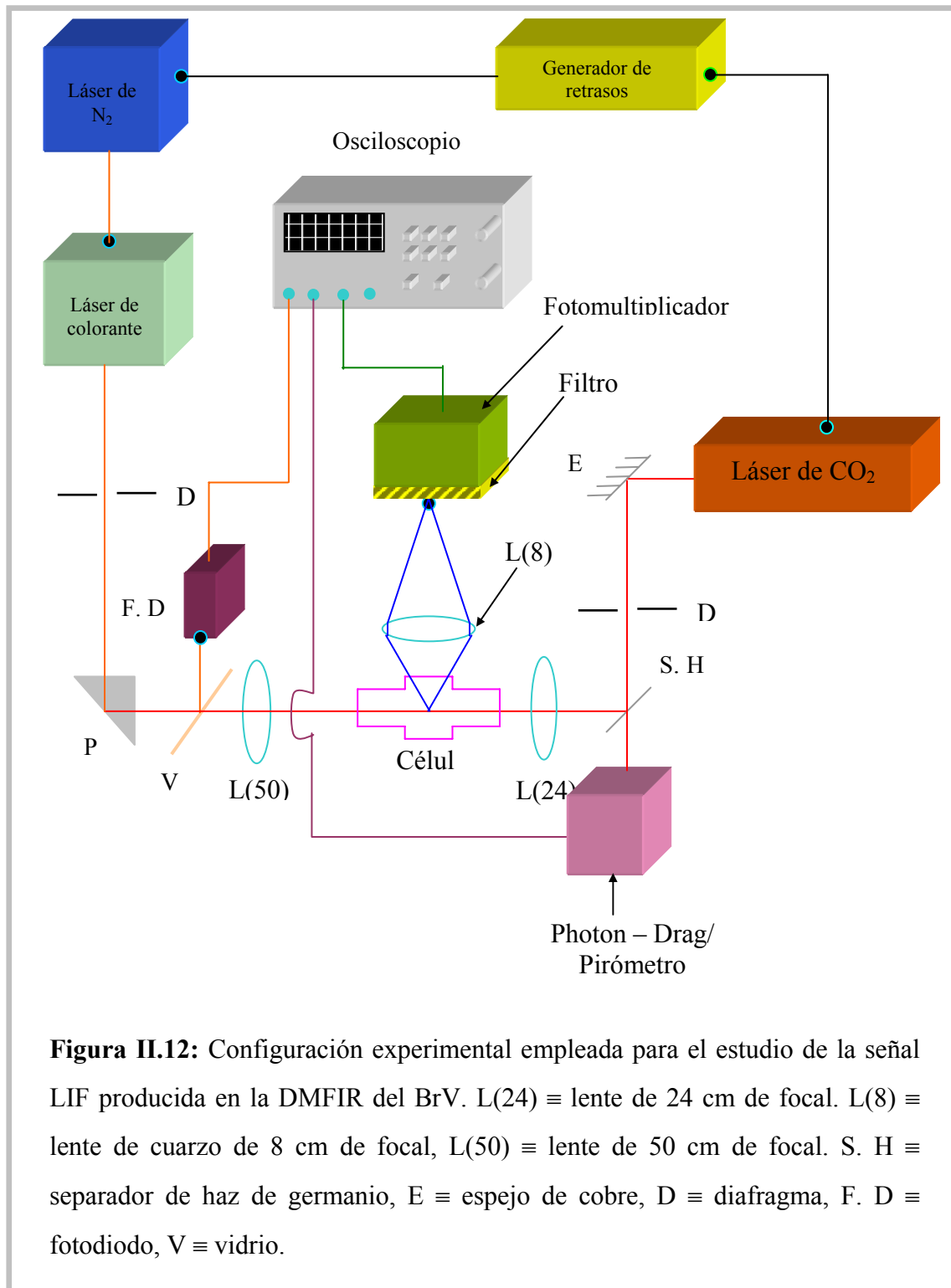
### II.3.2 FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER.

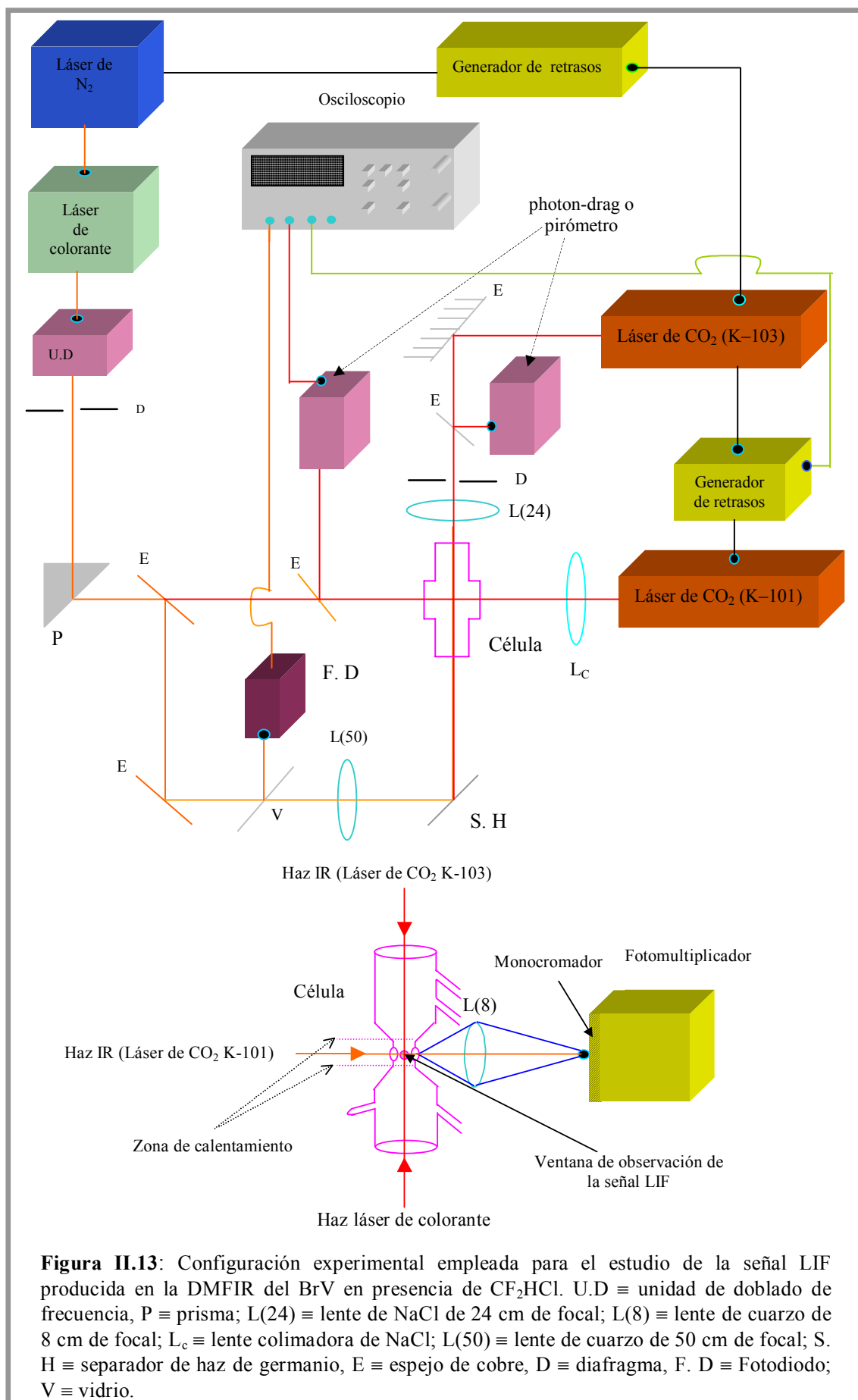
En los experimentos llevados a cabo mediante la técnica LIF, hemos empleado dos diferentes configuraciones experimentales. La primera de ellos se muestra en la **Figura II.12**. Hemos utilizado el láser de colorante en la zona visible (430 – 517 nm) como láser de prueba. El láser de colorante se enfoca mediante una lente de 50 cm, (L(50) ver **Figura II.13**) de distancia focal, de tal manera que coincidan en contrapropagación los dos haces de fotólisis y de prueba en el centro de la célula de fotólisis. La energía del haz de prueba se mide con un fotodiodo como hemos indicado anteriormente (**apartado II.2**). Entre el láser de disociación y el láser de prueba transcurre un tiempo que en estos experimentos se controló por un generador de retrasos digital *Berkeley Nucleonics* modelo BNC 7036A. Este generador nos permite ajustar el retraso entre los láseres desde la situación de total solapamiento hasta una situación de máximo retraso en la que el láser de prueba se dispara 100  $\mu\text{s}$  después del láser de fotólisis. Como en el caso de la LEV o LEIR, la detección de la fluorescencia producida

en el proceso de la DMFIR se observa perpendicularmente a la propagación del haz, a través de la ventana lateral de la célula. Esta detección se realiza a través de un monocromador o filtro. Cuando se estudia la fluorescencia dispersada en el UV (**Capítulo IV**) se cambia la red visible por una de UV.

El segundo montaje experimental se muestra en la **Figura II.13**. Hemos empleado esta configuración para el estudio de la DMFIR del BrV en presencia de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ . Se ha utilizado este gas con la finalidad de calentar el BrV, previamente a su disociación. En este caso se emplean dos láseres de  $\text{CO}_2$  con un retraso  $\Delta\tau_1$  introducido entre ambos. El láser de  $\text{CO}_2$  inicial excita vibracionalmente el difluoroclorometano. Después de otro retraso,  $\Delta\tau_2$ , se prueban los radicales producidos en la disociación con el láser de colorante. Es necesario hacer coincidir los tres haces en un mismo punto y observar en una dirección normal al plano determinado por la propagación de los tres láseres. El haz IR procedente del láser K-101 entra en la célula, colimado por una lente, a través de unas ventanas laterales de cloruro sódico, de forma que irradie la zona de calentamiento de la célula que fue construida para este tipo de experimentos (**apartado II.5**). El haz de fotólisis y el de prueba se propagan por un eje normal al anterior y contrapropagante uno con respecto al otro. En el otro eje normal al plano determinado por la propagación de los láseres se dispone el sistema de detección (lente, filtro, fotomultiplicador). Los tiempos de retardo son controlados por dos generadores de retrasos. El primero de ellos que regula el retraso entre los láseres infrarrojos, fue construido en nuestro Instituto y puede generar retrasos de hasta milisegundos. El segundo controla el retraso entre el láser de fotólisis y de prueba y ha sido descrito anteriormente.







Las señales LIF con las que hemos trabajado en esta memoria son un promedio de 10 señales. Para obtener este promedio, primero discriminamos las señales manualmente como hemos indicado en el apartado anterior (**apartado II.3.1**). Cada una de estas señales individuales ha sido normalizada a la intensidad del pulso de prueba. En el caso del pulso IR, es poco preciso realizar una normalización similar debido a que la dependencia de la intensidad de la señal con la fluencia no es lineal. Las señales se almacenan y se tratan en un ordenador personal de la misma manera que hemos explicado anteriormente (**apartado II.3.1**)

La intensidad de la señal de LIF se ha obtenido integrando el perfil de dicha señal en el intervalo temporal comprendido entre 8 y 300 ns después de substraer un pequeño fondo que presentan todas ellas debido a la LEV que, aunque muy débil en estas condiciones experimentales, siempre se forma. La parte inicial de la señal no se consideró en la suma para evitar la detección del “*scattering*” del láser de colorante. En el estudio del sistema  $\tilde{A} A_u \rightarrow \tilde{X} \Sigma_g^+$  del  $C_2H_2$  (**Capítulo IV**) la intensidad se ha obtenido integrando el perfil de la señal en el intervalo temporal comprendido entre 0 y 22 ns, debido a que estos tipos de señales son muy cortas, y que la componente de *scattering* es menor en la región UV.

La eficiencia de detección no solo depende de las condiciones de irradiación sino también de la alineación, tanto de los haces IR y de la prueba, como de la célula con el sistema de detección y, por tanto, hemos trabajado con intensidades relativas.

### II.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica cuyo empleo está muy extendido para el análisis de los productos finales de las reacciones inducidas por láseres [Nip80] [McR90a] [McR90b] [Tor94] [Tor97a] [Tor97b]. Su utilidad radica tanto en la posibilidad de detectar nuevos productos como en la determinación del rendimiento de los procesos involucrados. En esta memoria hemos empleado la técnica de FTIR para la detección y análisis de los productos finales estables. En las experiencias del **Capítulo III** y **IV** se realizaron medidas de la variación

de la concentración de la muestra en la célula producida por la DMFIR. La detección de estos productos finales nos fue útil para elaborar un mecanismo de disociación.

Las medidas se realizaron mediante un espectrofotómetro, modelo Perkin-Elmer 1725X. Este instrumento posee una fuente incandescente de un material cerámico calentado a 1400°C. El detector es un FR-DTGS (sulfato de tri-glicina deuterado con recuperación rápida), con una ventana de ioduro de cesio. El divisor de haz es de KBr con un recubrimiento múltiple. Cubre la región espectral entre 400 y 10000  $\text{cm}^{-1}$  aunque debido a la transmitancia de las ópticas de NaCl en estos casos es útil solo hasta 600  $\text{cm}^{-1}$ . La resolución espectral es de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro infrarrojo del BrV está bien determinado en la bibliografía [Gul57]. Para nuestro estudio hemos registrado los espectros infrarrojos entre 600 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Como es habitualmente en FTIR se realiza primero un espectro del fondo que se resta después del espectro de la muestra. Dicho espectro lo realizamos cada vez con la célula en vacío para tener en cuenta la absorción de las ventanas.

El tanto por ciento de moléculas disociadas se calcula teniendo en cuenta la absorbancia inicial y final medidas a la frecuencia de referencia de la muestra. Para el BrV la banda elegida fue 1610  $\text{cm}^{-1}$ , puesto que en esta frecuencia no existen interferencias de otras especies. Si  $C_0$  y  $C_n$  son las concentraciones inicial y final de una especie y  $A_0$  y  $A_n$  las absorbancias medidas a la frecuencia de referencia de dicha especie, aplicando la ley de Lambert-Beer tenemos:

$$C_0 = nA_0 \quad \text{y} \quad C_n = nA_n \quad [\text{II-1}]$$

Donde  $n$  es una constante que depende únicamente de la banda y de la célula utilizada. En consecuencia, el tanto por ciento de molécula disociada (o formada), ambos proporcionales a  $C_0/C_n$ , son independientes de  $n$ . Hemos registrado también los espectros IR de los depósitos sólidos obtenidos en la DMFIR del BrV. Para ello, hemos utilizado comprimidos de bromuro de potasio (KBr). Los hemos comparado con los espectros de fullerenos puros comerciales sintéticos (fueron sintetizadas en el Instituto de Química – Física Rocasolano del CSIC).

El estudio de los depósitos mediante espectroscopia Raman fue realizado en un espectrofotómetro Renishaw RM 1000 Raman con focal equipado de 50 X y la línea láser a 785 nm suministrada por un láser de diodo. Las muestras depositadas sobre

sustratos de vidrio introducidos en las células de fotólisis fueron analizados directamente, sin ningún tratamiento adicional.

## II.4 CALIBRADO DE SISTEMA DE DETECCIÓN MONOCROMADOR – FOTOMULTIPLICADOR.

En los experimentos llevados a cabo con LEV (**Capítulo IV**) y mediante LIF hemos utilizado, para la detección de radicales un monocromador modelo *Bausch & Lomb*, con diversas redes de difracción. En el visible hemos usado una red de 1350 líneas/mm, que puede barrer longitudes de onda en el rango comprendido entre 350 y 800 nm. La resolución espectral está determinada por la apertura de las rendijas, y es de 6.4 nm/mm. Cuando la emisión es en la zona del UV, hemos usado una red de difracción de 2700 líneas/mm, que puede barrer longitudes de onda en el rango comprendido entre 200 y 400 nm. La resolución, en este caso, es de 3.2 nm/mm. En nuestro caso hemos trabajado habitualmente con una rendija de 2 mm, llegando hasta una apertura de rendija de 3 mm en unos pocos casos cuando la señal es muy débil.

Para poder corregir los espectros de emisión de LEV de los fotofragmentos con la respuesta del sistema de detección utilizado, hemos realizado una calibración de la respuesta espectral del sistema formado por el monocromador y el fotomultiplicador.

El sistema de detección utilizado en estos experimentos es el compuesto por un monocromador *Bausch and Lomb* y un fotomultiplicador *Hamamatsu*. La corrección de los espectros obtenidos, en el rango de las longitudes de onda entre 300 y 700 nm, se realizó con una lámpara de tungsteno modelo *Osram Xenophot HLX FCS 64649 24V 150W* calibrada en el Instituto de Química-Física *Rocasolano* del CSIC, que se alimenta a 23 V y 6.4 A. Hemos obtenido el espectro de dicha lámpara colocando ésta delante de la entrada del monocromador con una rendija de entrada de 100  $\mu\text{m}$ , y alimentando el fotomultiplicador a 800 V. Dichas características han sido elegidas de tal manera que no se sature el fotomultiplicador. El espectro obtenido se presenta en la **Figura II.14**. La lámpara emite como un cuerpo negro de temperatura equivalente a  $T = 3335 \text{ K}$ , cuya función espectral de emisión obedece a la ley de Planck:

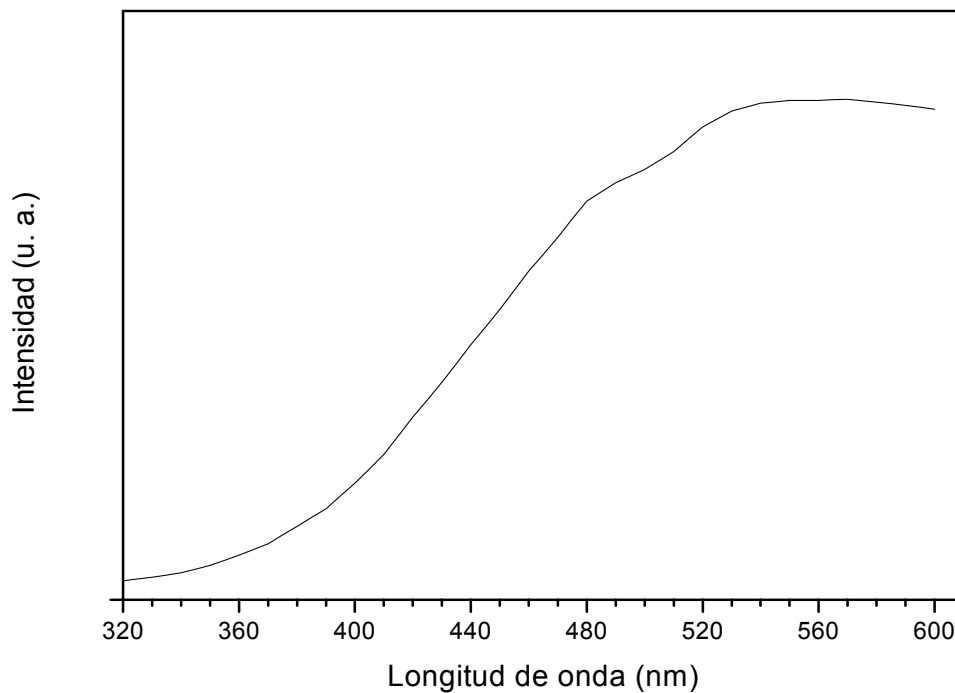
$$B(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right]} \quad [\text{II-2}]$$

donde:

$B(\lambda)$  representa la densidad de energía emitida en la longitud de onda  $\lambda$ , por un cuerpo negro a la temperatura  $T$ .

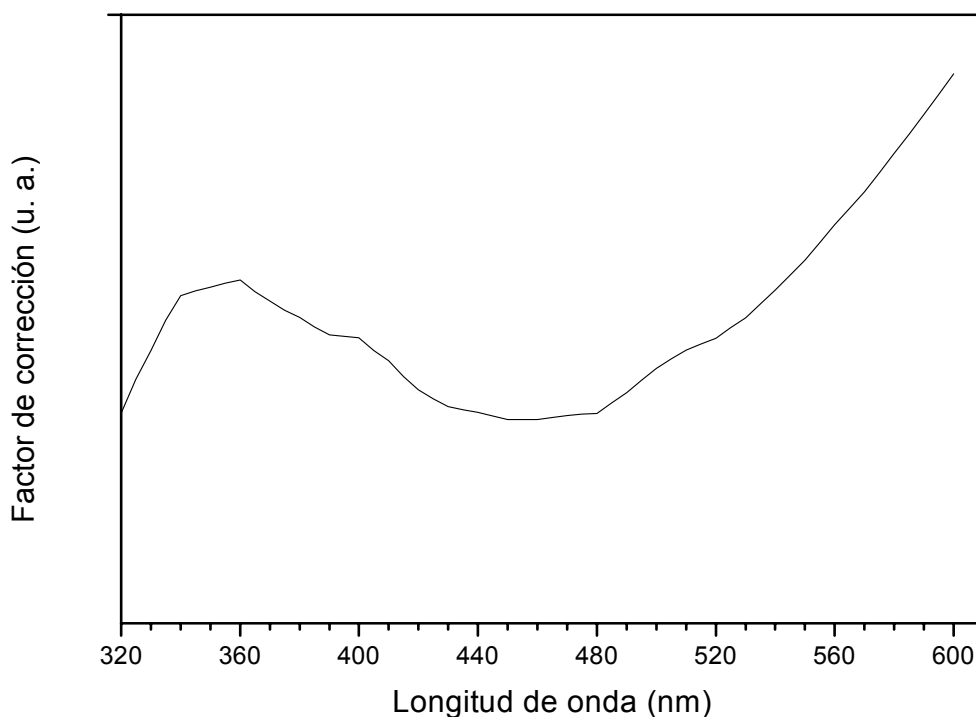
$k_B$  es la constante de Boltzmann.

$c$  y  $h$  son la velocidad de la luz y la constante de Planck respectivamente.



**Figura II.14:** Espectro de emisión de la lámpara de tungsteno medido con el sistema monocromador *Bausch and Lomb* — fotomultiplicador *Hamamatsu*.

Comparando el espectro experimental, **Figura II.14**, con la función espectral de emisión de la lámpara, hemos obtenido el factor de corrección a cada longitud de onda. La curva de calibración obtenida se da en la **Figura II.15** donde hemos representado el factor de corrección frente a la longitud de onda correspondiente.



**Figura II.15:** Curva de calibración obtenida para el sistema monocromador Baush and Lomb – fotomultiplicador *Hamamatsu*.

## II.5 CÉLULAS DE FOTÓLISIS.

La interacción de la molécula de BrV en fase gaseosa con la radiación láser se produce en el interior de una célula. Dependiendo del tipo de experimento, hemos empleado diferentes células de fotólisis en tamaño y estructura. Estas células son de vidrio Pyrex de sección cilíndrica, diseñadas por nosotros. Las células están equipadas con ventanas de cloruro sódico de 0.5 cm de grosor y 5 cm de diámetro, situadas en los extremos de la célula, perpendiculares a la propagación del haz IR y permiten su paso. Estas ventanas fueron adquiridas comercialmente (*Harshaw*) y poseen un tratamiento especial para dotarlas de un alto umbral de daño frente a pulsos de alta potencia. Se pegan a la célula con una cera inerte adquirida comercialmente (*Halocarbon*). Sin embargo, esta cera presenta el problema de que se ablanda fácilmente con el calor y, en consecuencia fue sustituida por un pegamento basado en Si de dos fases (*Lukopren N*), pegamento y endurecedor, que posee la ventaja sobre la cera de que una vez seco es

muy estable y se despegas de manera uniforme, sin quedar apenas restos en las ventanas. Estos pegamentos son inertes a los gases utilizados. El vacío se realiza con una bomba rotatoria *Telstar RD-9* o *Telstar 2G-6*, una difusora de aceite y una trampa de impurezas enfriada por nitrógeno líquido. Así se consiguen unas condiciones de vacío típicas de  $10^{-3}$  hPa.

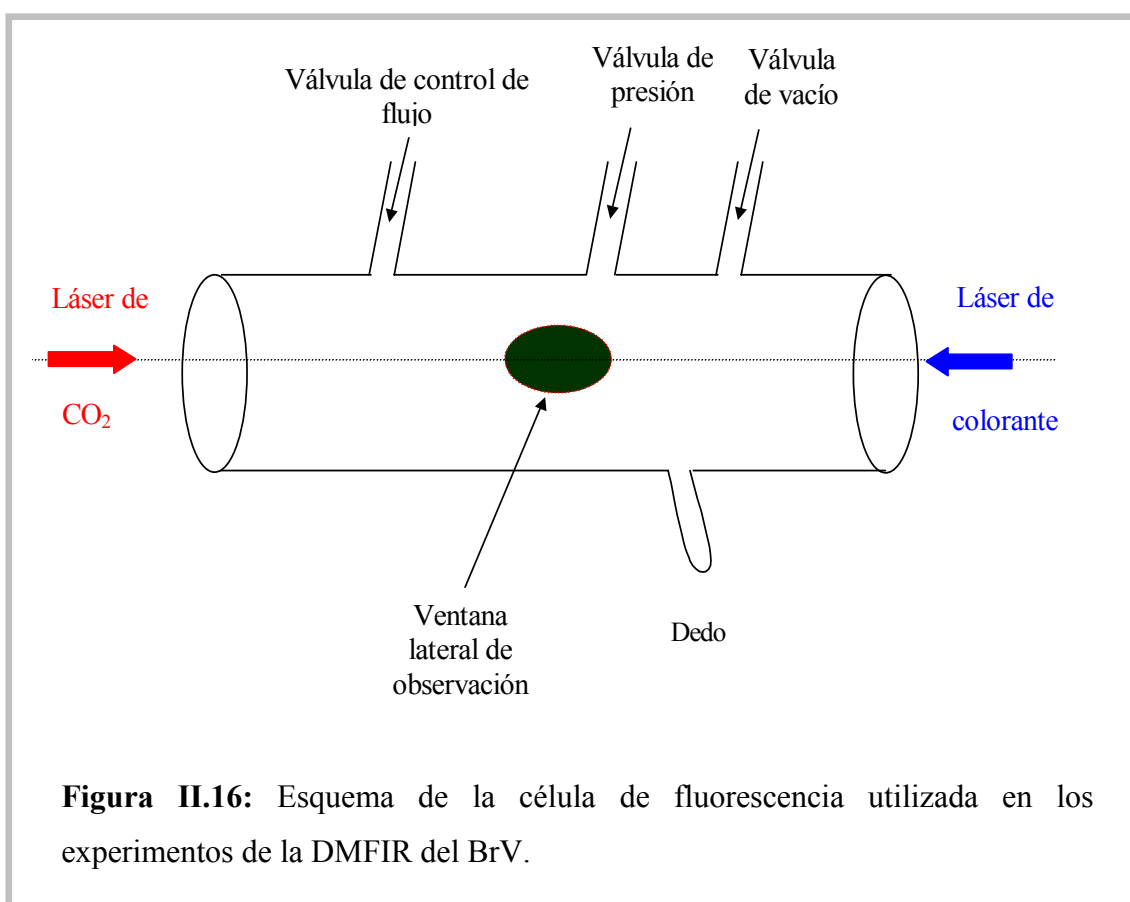
Para las experiencias descritas en el **Capítulo III** y **IV** (detección de los productos finales mediante FTIR) se utilizó una célula estanca de 13.5 cm de longitud y de 2.5 cm de diámetro. La célula dispone de un dedo, está dotada de una llave para incorporar gases adicionales y congelar la muestra y/o los productos de la disociación. Este diseño está de acuerdo con las dimensiones del compartimiento destinado a las muestras del espectrofotómetro empleado. Por su eje pasa el haz IR. La célula incorpora dos conectores KF 16 de acero inoxidable, uno se conecta a la línea de vacío y el otro a un manómetro capacitivo *Baratron MKS 220B* de tres diferentes rangos (0 – 1 hPa, 0 – 10 hPa, 0 –  $10^3$  hPa).

Hemos empleado, para el estudio de la LEV, LEIR y LIF (**Capítulo IV**), una célula de 42 cm de longitud y de 4.5 cm de diámetro con dos brazos perpendiculares al tubo, otorgándole un aspecto de cruz. (**Figura II.16**) Por su eje más largo pasan el haz infrarrojo y, en contrapropagación, el haz de láser de prueba. La emisión de fluorescencia que se produce es detectada perpendicularmente al haz láser a través de las ventanas que cierran los brazos laterales. Estas ventanas son de vidrio si la emisión es visible, de cuarzo si es ultravioleta y de  $\text{CaF}_2$  si es IR. Las ventanas de la parte delantera y trasera son de cloruro sódico que permiten el paso del haz infrarrojo, luz visible y ultravioleta. La célula incorpora dos conectores KF 16 y un conector de vidrio adecuados para acoplarla a la línea de vacío. Se dispone también de un dedo para enfriar gases. Además dispone de una entrada adicional de gases provista de una válvula de aguja que permite controlar el flujo de los mismos.

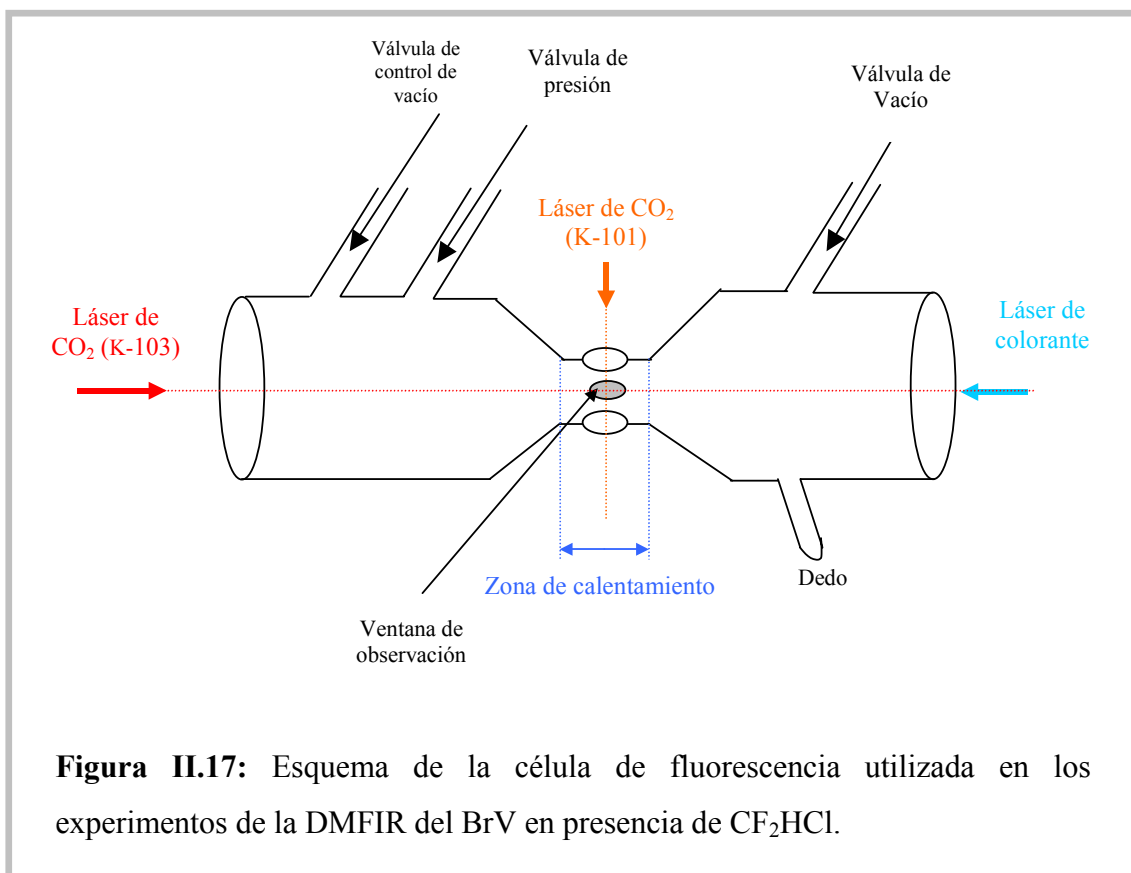
En la obtención de los espectros de emisión y excitación (**Capítulo IV**) hemos trabajado en régimen de flujo continuo. Para ello hemos empleado una línea de vacío portátil que consta de una bomba rotatoria *Telstar 2G – 6* y una bomba difusora de aceite. La concentración se controló con un medidor de presión *MKS Baratron 122 B* que dispone de una cabeza medidora en el rango de 0 – 10 hPa. Este medidor se acopló directamente sobre la célula mediante un conector 16 KF.



Cuando hemos necesitado aumentar la fluencia hemos focalizado el haz IR con una lente de 10 cm de focal (acetileno **Capítulo IV**) y, hemos tenido que rediseñar las células anteriores para una longitud total de 19 cm, poniendo las ventanas laterales a 11 cm de la ventana de entrada del haz IR. De esta manera se evitan los reflejos del haz láser que dañarían la lente.



En los experimentos de la DMFIR del BrV en presencia de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  (**Capítulo IV**), hemos empleado una célula análoga a la diseñada por Crosley y colaboradores [Fai82] [Ren89]. Este tipo de célula ha sido también utilizado por Heinich y Stuhl [Hei95]. La geometría de la célula **Figura II.17** evita los reflejos de ondas de choque que se originan en el proceso de disociación y pueden perturbar las señales de fluorescencia detectadas.



## II.6 MOLÉCULAS SELECCIONADAS.

En la presente memoria hemos empleado la molécula de BrV, que ha sido seleccionada porque esta especie no ha sido estudiada antes mediante DMFIR, otra razón importante es que es un buen precursor de radicales tales como  $\text{C}_2$  y  $\text{CH}$  que se detectan con facilidad, y permiten seguir el proceso de DMFIR en tiempo real. Además presenta fuertes bandas de absorción IR en la región de 9 a 11  $\mu\text{m}$ , siendo posible su excitación por el láser de  $\text{CO}_2$  y sufrir, en su caso, el proceso de DMF. El BrV ha sido adquirido en la casa *Aldrich*, con el 98% de pureza. Las presiones utilizadas para el BrV dependen del tipo de experimento utilizado: para las experiencias del LIF se han empleado presiones de BrV relativamente bajas del orden de 0.5 hPa. En cuanto a los experimentos llevados a cabo con LEV y LEIR, hemos empleado presiones mayores que 1 hPa, debido a que en este rango de concentraciones se puede detectar señales con mejor relación señal ruido. En algunas experiencias hemos utilizado el Ar como gas relleno, en el caso de la LEV (**apartado IV.1.5**), hemos trabajado con dos concentraciones fijas del BrV: 0.16 hPa y 0.5 hPa. La concentración del Ar fue de 0

hasta 100 hPa para el primer caso, y de 0 hasta 180 hPa para el segundo. En el caso de LEIR, el intervalo de presión de Ar utilizado es de 0 a 150 hPa para una concentración fija de 0.5 hPa de BrV y de 0 a 20 hPa para una presión de 2 hPa de BrV.

En los experimentos llevados a cabo en el **Capítulo IV**, hemos empleado el difluoroclorometano como gas baño, adquirido en la casa *Matheson* con el 99.9% de pureza. La concentración del BrV empleada es de 0.5 hPa y la del CF<sub>2</sub>HCl no pasa el 10 hPa.

Hemos utilizado también, acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) junto con SF<sub>6</sub> (**Capítulo IV**). El C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> adquirido comercialmente, y cedido por el Instituto de Química Orgánica del CSIC, presenta una pureza del 99.5%, y el SF<sub>6</sub> se ha adquirido comercialmente (*Sociedad Española del Oxígeno*) con el 99.9% de pureza. La presión de la mezcla utilizada habitualmente es del orden de 10 hPa con una proporción de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> / SF<sub>6</sub> de 1/10.

Antes de la utilización de las muestras, estas fueron sometidas a ciclos de desgasificación en nitrógeno líquido. Se almacenan en la oscuridad y a -5°.

Para el control de las presiones de los diferentes gases de fotólisis cuando se utiliza la célula en flujo continuo, se utilizaron varios baños térmicos para reducir su presión parcial. En la **Tabla II.5** se muestran los gases y los baños con sus correspondientes temperaturas.

**Tabla II.5:** Sustancias utilizadas en los experimentos junto con la pureza, su procedencia, y el baño utilizado, cuando se use, con su temperatura correspondiente para controlar la presión en la célula de fotólisis.

Sustancia	Pureza	Procedencia	Baño utilizado y temperatura
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br	98 %	Aldrich	Acetona+nieve carbónica (-78 °C)
CF <sub>2</sub> HCl	99.9 %	Matheson	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	99.5 %	Comercial	—
SF <sub>6</sub>	99.9 %	<sup>(a)</sup>	—
Ar	99.99 %	Abello	—

<sup>(a)</sup> Sociedad Española del Oxígeno.

## II.7 ERRORES.

Debido a que las señales de LEV, LEIR así como LIF presentan una fuerte dependencia con la fluencia de disociación, las variaciones en la energía de los láseres de CO<sub>2</sub> van a suponer una de las principales fuentes de error en nuestras medidas experimentales. La variación de la energía de los láseres K-101 y K-103 entre disparos consecutivos era de un 8% y un 3%, respectivamente. Estos valores se reducen considerablemente si consideramos las variaciones de la energía entre dos puntos experimentales pues hemos promediado 20 disparos, en algunos casos 10 disparos, como hemos mencionado en el **apartado II.4.3**. En este caso las variaciones son de un 2% y un 1% respectivamente.

El error en la determinación de la fluencia de los pulsos incluye no solo la correspondiente a la energía que acabamos de describir, sino también el de medida de la superficie transversal del haz (**apartado II.1.1.2**). Para experiencias realizadas en la misma configuración experimental, este error se puede considerar que afecta por igual a todas las medidas, con lo que no hay que tenerlo en cuenta en la comparación relativa de los resultados. El error asociado a la medida de la superficie transversal de los láseres IR es el correspondiente a la matriz de detectores piroléctricos. La superficie transversal los pulsos IR en geometría enfocada, es del orden 0.80 mm<sup>2</sup>. El error absoluto del detector matricial es  $\pm 0.125$  mm. En este caso el error en la determinación de la superficie es del orden de 0.078 mm<sup>2</sup>.

Hemos estimado que el error cometido en la presión de llenado de la célula en régimen estanco es debido a factores tales como la entrada de aire en la columna durante el tiempo de llenado, o a una descalibración del cero del medidor. Para la cabeza graduada de 0 a 1 hPa este error es de  $\pm 0.005$  hPa, como máximo, lo que supone un error en la concentración inferior a 1%. Para las otras cabezas, y debido a que hemos trabajado con concentraciones relativamente altas, el error en este caso es despreciable. En las experiencias realizadas con el medidor (**MKS Baratron 122 B**) hemos considerado que el error en la concentración de la muestra en la célula se debía a la precisión del medidor, que es de 0.001 hPa. En estas condiciones, la presión más pequeña que hemos empleado es del orden de 0.2 hPa, y en este caso el error no supera el 0.5%.

Para ver la evolución temporal de los radicales fue necesario variar el tiempo de retardo entre el pulso IR y el pulso de láser de colorante. En algunas experiencias del calentamiento previo (**Capítulo IV**) se controló el retraso entre los pulsos IR. En este tipo de experimentos tuvimos que tener en cuenta el error cometido por las variaciones de la incertidumbre en el instante de disparo. En las curvas de evolución temporal de los radicales, la intensidad alcanza su máximo entre 0.8 y 2  $\mu\text{s}$ , a continuación decrece llegando a anularse a tiempos inferiores a 10  $\mu\text{s}$  y a 100  $\mu\text{s}$ , para el  $\text{C}_2$  y el CH respectivamente. Las variaciones en el tiempo de respuesta de los láseres IR, que son del orden de 100 ns, introducen un error en cada punto experimental que es especialmente importante a tiempos cortos. Para tiempos inferiores al máximo (tiempos inferiores a 800 ns) hemos minimizado este error, puesto que el registro de señales se controla disparo a disparo, desechando aquellas señales que presentaran una variación en el tiempo de aparición de 50 ns. Por encima de 2  $\mu\text{s}$ , una incertidumbre de 100 ns supone como máximo un error en la intensidad de 5 %. En el caso de las curvas obtenidas (calentamiento previo) variando el tiempo de retraso entre los láseres IR, el error es despreciable ya que hemos trabajado en un rango de tiempos comprendido entre 10  $\mu\text{s}$  hasta 100 ms, por tanto el error máximo obtenido no supera el 1 %.

Para hallar los parámetros que mejor describen las curvas experimentales. Cuando disponemos de una función determinada a la que hay que ajustar nuestros resultados experimentales, utilizamos un método de mínimos cuadrados. El valor mínimo obtenido no es simplemente la suma de las diferencias al cuadrado entre los valores experimentales y los calculados. En estos casos también hemos tenido en cuenta el error experimental en los datos medidos, de forma que el peso de cada punto en el ajuste es inversamente proporcional a su error. Esta cantidad se denomina usualmente *chi-square* [Pre86] y viene dada, para  $N$  puntos, por

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - y_c}{\sigma_i} \right)^2 \quad [\text{II-3}]$$

donde  $y_i$  e  $y_c$  son, respectivamente, los valores experimentales y calculados con el modelo correspondiente de un punto dado y  $\sigma_i$  es el error asociado a dicho punto. Los valores de  $\sigma_i$  se han estimado según los criterios descritos en la sección anterior.

Un valor típico de  $\chi^2$  aceptable debe ser del orden de  $\nu$ , donde  $\nu$  es el número de grados de libertad del sistema, es decir, el número de puntos que se ajustan menos al número de parámetros utilizados en el ajuste. Si el  $\chi^2$  está muy alejado de  $\nu$ , esto puede ser debido a una sobreestimación o subestimación de los errores experimentales o a la aplicación de un modelo teórico inadecuado. Este último es el caso que encontramos en los ajustes descritos en el **Capítulo V**, en el que hemos comparado la validez de aplicar diferentes modelos teóricos a nuestro caso. En ese capítulo hemos tomado como baremo para cuantificar la bondad de un ajuste determinado, el valor relativo entre el valor medio de la diferencia entre los puntos experimentales y los calculados, y el valor medio de los puntos experimentales:

$$error = \left( \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_c)^2}{\sum_{i=1}^N y_i^2} \right)^{1/2} \quad [II-4]$$

Hemos considerado un ajuste adecuado cuando el error asociado calculado según la expresión [II-4], no supere el 10 %.

El error dado por la expresión [II-4] puede considerarse una medida del error *visual* del ajuste. Este parámetro resulta útil, además, en aquellas situaciones en las que el ajuste puede considerarse aceptable aunque haya puntos que se aparten considerablemente de él. Este es el caso de los puntos correspondientes a concentraciones menores o rendimientos bajos de la disociación.

### **III. DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS FINALES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FTIR. ANÁLISIS RAMAN DE LOS DEPÓSITOS PRODUCIDOS.**

En este capítulo describimos los resultados obtenidos al emplear la espectroscopia FTIR para identificar los productos finales estables tanto gaseosos como depósitos sólidos, resultantes del proceso de la DMFIR del BrV. Para el análisis de los depósitos sólidos, hemos empleado también la espectroscopia Raman, particularmente cuando se emplean presiones y fluencias elevadas.

#### **III.1 ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS GASEOSOS FINALES Y DE LOS DEPÓSITOS SÓLIDOS PRODUCIDOS POR ESPECTROSCOPIA FTIR.**

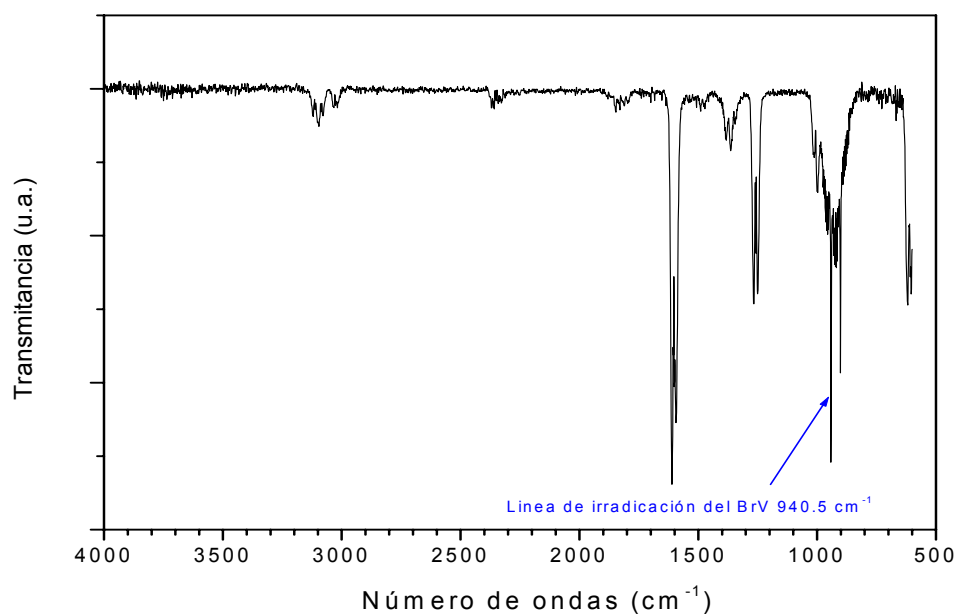
Para identificar los productos finales estables de la DMFIR del BrV, hemos empleado espectroscopia FTIR. Hemos llevado a cabo experimentos de fotólisis de BrV, utilizando la longitud de onda  $10.63\ \mu\text{m}$  ( $940.56\ \text{cm}^{-1}$ ), que corresponde a la línea 10P(24) del láser infrarrojo y es resonante con el modo de torsión  $\nu_5$  del enlace  $\text{CH}_2\text{-CHBr}$  del BrV [Pan96] [Ron97] [Rah01] [Dou06]. El umbral alto de disociación que presenta la molécula BrV, hace necesario que los experimentos se lleven a cabo en condiciones de fluencia y presión elevadas para obtener suficientes productos finales de disociación que permitan un análisis por espectroscopía FTIR. Hemos empleado siempre un haz focalizado, puesto que con un haz colimado no hemos detectado ninguna disociación del BrV. En estas experiencias hemos empleado además pulsos infrarrojos con cola (pulsos largos), donde la energía total del láser es mayor, lentes de focal corta y presiones iniciales relativamente elevadas ( $P > 2\ \text{hPa}$ ).

En las **Figuras III.1a** y **III.1b**, se dan los espectros infrarrojos registrados entre  $600\ \text{cm}^{-1}$  y  $4000\ \text{cm}^{-1}$  de una muestra pura de  $2.5\ \text{hPa}$  de BrV, antes y después de ser irradiada con más de 120 pulsos infrarrojos. En esta irradiación hemos utilizado una lente de  $10\ \text{cm}$  de distancia focal, que da lugar a una fluencia en el foco de  $204\ \text{J/cm}^2$ . Como se puede observar en el espectro realizado después de la irradiación, junto con la

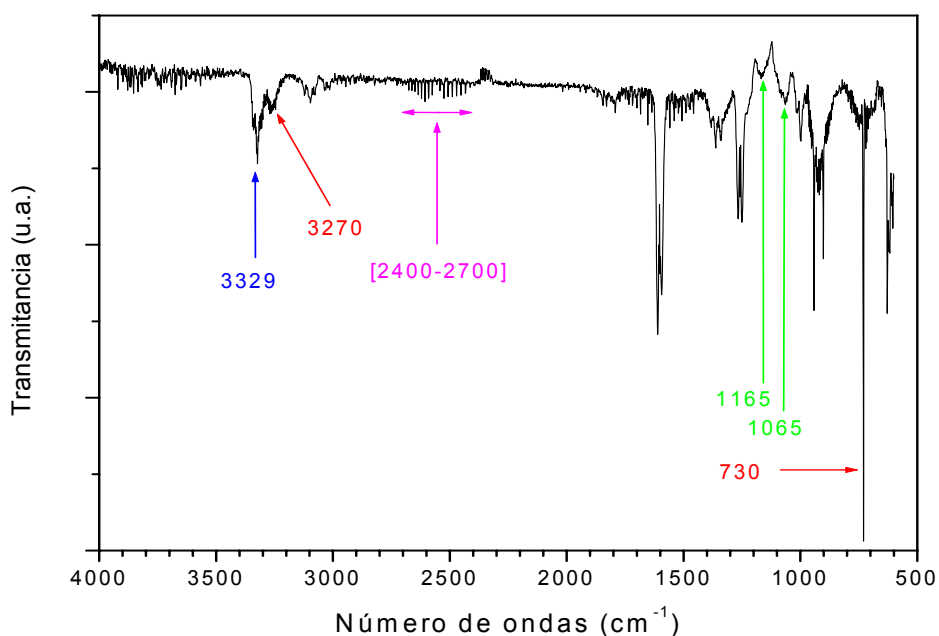
disminución de las bandas pertenecientes al BrV, aparecen bandas nuevas en relación al espectro inicial, indicando que el BrV se ha disociado. Hemos identificado como pertenecientes al acetileno ( $C_2H_2$ ) las bandas que aparecen a  $730\text{ cm}^{-1}$  y  $3270\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a la vibración de torsión del enlace CH del modo  $\nu_5$  y a la vibración de tensión del enlace CH del modo  $\nu_3$ , respectivamente [Her50] [Liu01] [Pus04]. Las bandas que aparecen en el intervalo comprendido entre  $2400\text{ cm}^{-1}$  y  $2700\text{ cm}^{-1}$  han sido asignadas a las transiciones del bromuro de hidrógeno excitado vibracionalmente  $HBr(\nu=1-3)$  [Her50] [Liu01] [Car06]. La banda que se detecta alrededor de  $3329\text{ cm}^{-1}$  la hemos asignado a la vibración de tensión del enlace C-H del modo  $\nu_1$  del diacetileno,  $C_4H_2$  [Her66] [Har79]. Mediante condensación de los gases presentes en la célula después de la disociación, hemos comprobado la existencia de un gas no condensable que se asigna al hidrógeno ( $H_2$ ). Además, hemos encontrado un depósito sólido adherido a las paredes y a las ventanas de la célula. Este depósito presenta bandas a  $1065$  y  $1165\text{ cm}^{-1}$  que se aprecian en el espectro de la **Figura III.1b** correspondiente a la molécula después de la irradiación. Cuando empleamos fluencias menores ningún este depósito sólido no aparece. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Lussier y colaboradores [Lus77] en la DMFIR del CIV en condiciones similares a las nuestras. En ese caso, cuando la radiación láser está fuertemente enfocada detectan como productos finales estables  $C_2H_2$ ,  $HCl$ ,  $C_4H_2$ ,  $H_2$  y un depósito sólido. Sin embargo, cuando irradian la muestra con una fluencia menor, los autores encuentran el  $C_2H_2$  y el  $HCl$  como únicos productos formados. Hemos registrado el espectro infrarrojo de este depósito sólido en comprimido de bromuro de potasio (KBr) que se da en la **Figura III.2**. Este espectro presenta bandas anchas y poco estructuradas típicas de los hollines carbonáceos. Se observan también bandas pertenecientes a los grupos CH,  $CH_2$  y  $H_2O$  absorbidos en el proceso de elaboración de las pastillas de KBr. Además se pueden detectar unas bandas débiles y algunos hombros que pensamos que podrían ser debidas a fullerenos  $C_{60}$  y  $C_{70}$  [Bet91] o aglomerados carbonáceos de orden superior. Esta identificación ha sido posible por la comparación del espectro del sólido con el perteneciente a una mezcla de fullerenos obtenida sintéticamente (Insto. Rocasolano) y, que se muestra también en la **Figura III.2**. Recientemente se han encontrado estructuras carbonáceas de tipo fullereno en experimentos de pirólisis mediante láseres IR pulsados en acetileno, eteno y benceno [Lla07] [Mor00] [Sch99]. Estos autores afirman que las altas temperaturas alcanzadas en la pirólisis IR pulsada ( $> 2000\text{ K}$ ) favorecen la



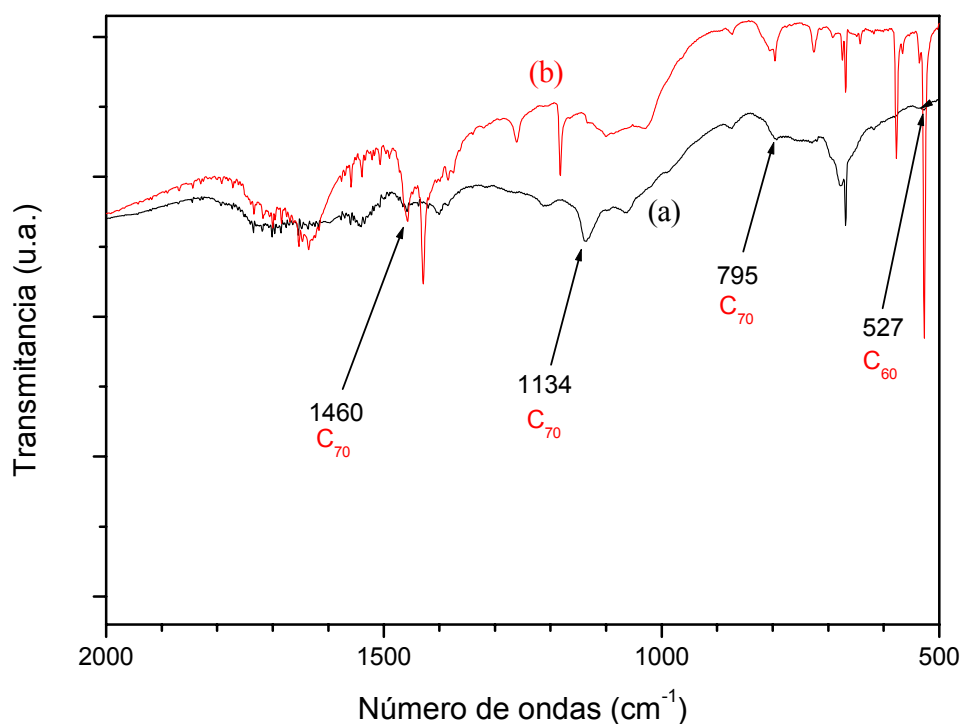
formación de estructuras carbonáceas curvadas, susceptibles de evolucionar a fullerenos, frente a las mas abundantes láminas planas de grafeno que se forman a temperaturas menores (1500-1800 K).



**Figura III.1a:** Espectro infrarrojo de 2.5 hPa de BrV antes de ser irradiada.



**Figura III.1b:** Espectro infrarrojo de una muestra pura de 2.5 hPa de BrV, después de ser irradiada.  $\phi = 204 \text{ J / cm}^2$ . (–) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, (–) HBr, (–) C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, (–) Depósito sólido.



**Figura III.2:** (a) Espectro del depósito sólido, que se forma después de irradiar una muestra pura de 10 hPa de BrV con el láser de CO<sub>2</sub>.  $\phi = 204 \text{ J/cm}^2$ . (b) Espectro de una muestra sintética de fullerenos.

### III.2 ANÁLISIS RAMAN DE LOS DEPÓSITOS SÓLIDOS FORMADOS EN LA DMFIR DEL BrV.

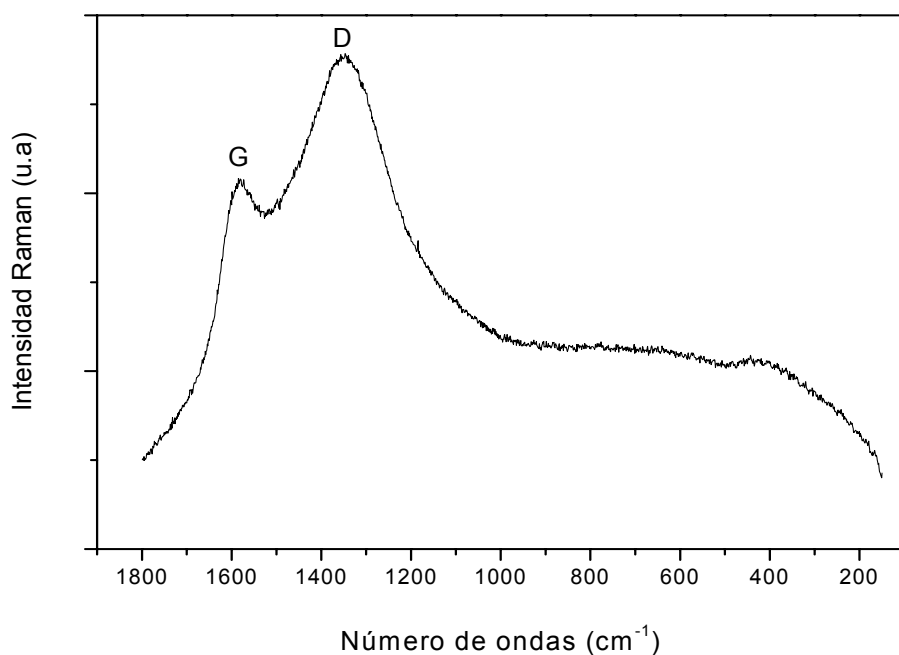
Como hemos indicado anteriormente, en nuestros estudios de la DMFIR del BrV hemos observado que, para presiones y fluencia elevadas, se produce siempre un depósito sólido. En este apartado presentamos los resultados obtenidos al estudiar estos depósitos mediante espectroscopia Raman.

El carbón presenta diferentes agrupamientos en el estado sólido [Web00]. El enlace carbón-carbón puede tener lugar para formar estructuras moleculares y cristalinas excepcionales, especialmente en comparación con otros elementos de la tabla periódica. Así, estas agrupaciones están clasificadas por el enlace covalente: grafito (enlace covalente  $sp^2$ ), grafito desordenado (enlace covalente  $sp^3$ ), diamante (enlace covalente

$sp^3$ ), fullerenos y nanotubos (enlace covalente  $sp^3$ ). La espectroscopía Raman es una técnica útil para el estudio y caracterización de las propiedades físicas, incluso para la identificación de estas diversas formas del carbono [Dre82] [Kni89] [Dre96] [Sai98].

Los espectros Raman de materiales basados en carbono presentan algunas bandas características que pueden ser relacionadas con el tamaño cristalino en el carbono de diferente grado de orden estructural. En el carbono amorfo, el espectro Raman se puede descomponer en dos bandas anchas centradas a aproximadamente  $1550\text{ cm}^{-1}$ , la banda G asociada al grafito cristalino, y a aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$ , la banda D correspondiente a los modos desordenados del grafito [Tam94]. Se han postulado también la existencia de otras bandas más débiles, como la banda D' alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  en los materiales mejor ordenados y la banda D'' alrededor de  $1500\text{ cm}^{-1}$  en muestras carbonáceas más amorfas [Cue94].

En los espectros Raman de todos los depósitos sólidos obtenidos a partir de la DMFIR de BrV se observan las bandas G y D a  $1550$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, (**Figura III.3**). No se han detectado bandas en la región del espectro correspondiente al segundo orden,  $2700\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ , ni alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$  donde se detecta una banda ancha en las películas de carbono libres de hidrógeno [Wad80].

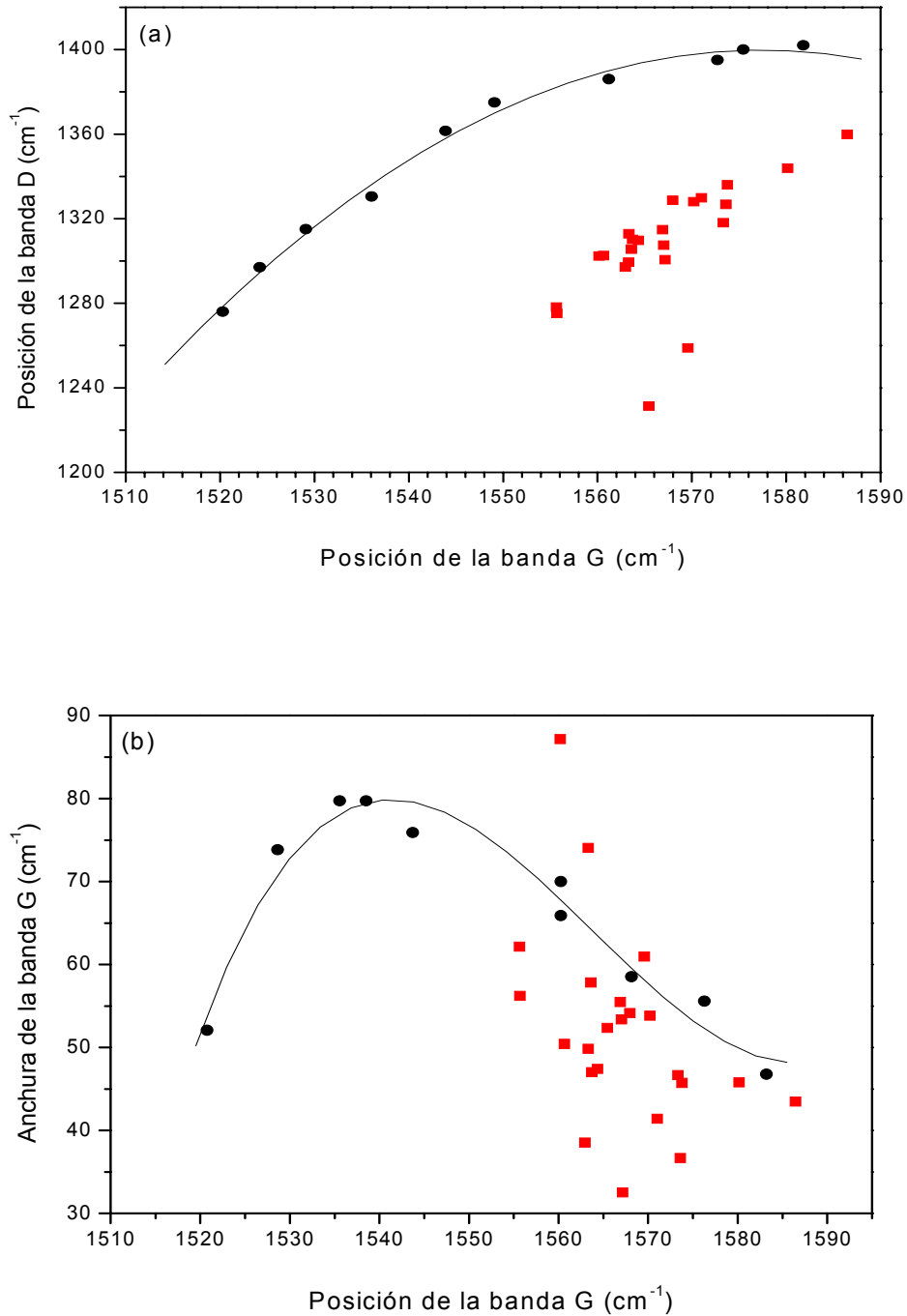


**Figura III.3:** Espectro Raman de una muestra del depósito sólido obtenido en la DMFIR del BrV.

M. A. Tamor y W. C. Vassell [Tam94] han llevado a cabo un estudio de numerosas muestras carbonáceas amorfas de diversas procedencias y producidas por diferentes métodos. Ajustan los espectros Raman a dos formas de líneas gaussianas y correlacionan los parámetros del ajuste con las propiedades físicas de las muestras, tales como contenido de hidrógeno, “gap” óptico, dureza y densidad. Los autores afirman que, aunque de tipo fenomenológico, estas correlaciones se aplican a todas las muestras carbonáceas.

En nuestro caso hemos ajustado los espectros Raman de todos los depósitos sólidos obtenidos a dos funciones gaussianas y los parámetros del ajuste los comparamos con los obtenidos por estos autores. Hay que señalar que éstos han empleado para obtener los espectros Raman un láser de argón a 514.5 nm, mientras que los nuestros se han obtenido empleando un láser de diodo a 785 nm. Nosotros hemos comprobado, empleando un láser de argón a 514.5 nm que se obtienen los mismos espectros que a 785 nm, si bien en el primer caso aparece un fondo de fluorescencia mucho mayor, por lo que presentamos los resultados obtenidos a 785 nm. En las **Figuras III.4(a)** y

**III.4(b)** mostramos los resultados de estos autores para las muestras hidrogenadas incluyendo en ellas los parámetros obtenidos para nuestras muestras.



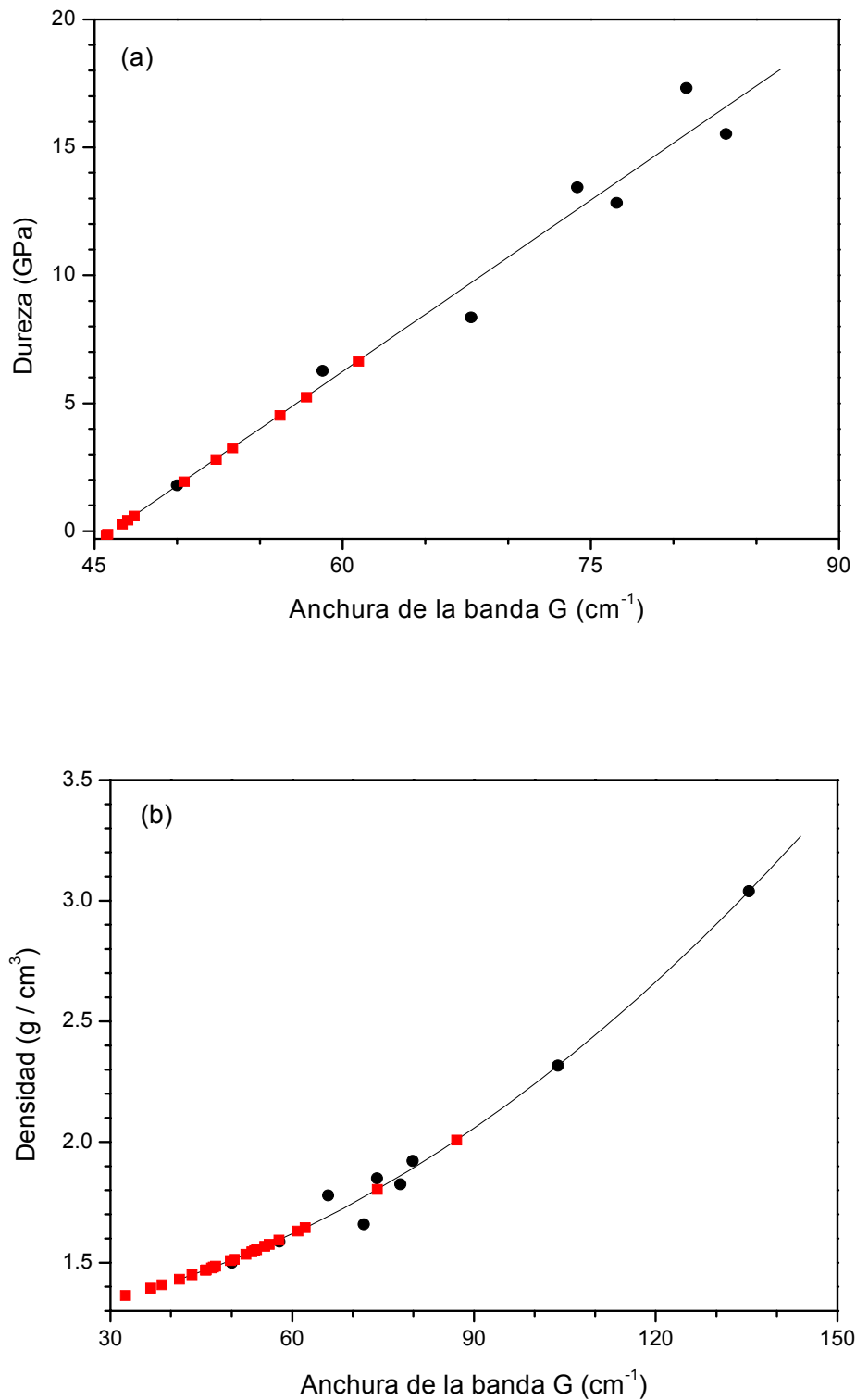
**Figura III.4:** (a) Posición de la banda D frente a la posición de la línea G. (b) anchura de la línea G frente a la posición de la banda G. (■) Muestras obtenidas en este trabajo. (●) Muestras de Tamor y Vassell.

Para la banda G y su anchura correspondiente obtenemos valores que, aunque concentrados en la región de frecuencias mayores, son comparables a los obtenidos por Tamor y Vassell. Estos resultados, junto con la ausencia de banda a  $600\text{ cm}^{-1}$  establecen claramente la naturaleza hidrogenada de nuestros depósitos. Sin embargo, nuestros resultados para la banda D dan una posición mas baja en frecuencia que la obtenida por estos autores.

Tamor y Vassell establecieron correlaciones entre la anchura de la banda G y las propiedades macroscópicas de los depósitos, tales como dureza y densidad. Puesto que las posiciones de la banda G de nuestras muestras, así como sus correspondientes anchuras son comparables a las obtenidas por Tamor y Vassell podremos comparar nuestros datos con los suyos y estimar la dureza y densidad de nuestras muestras. Los resultados obtenidos se muestran en las **Figuras III.5(a) y III.5(b)**

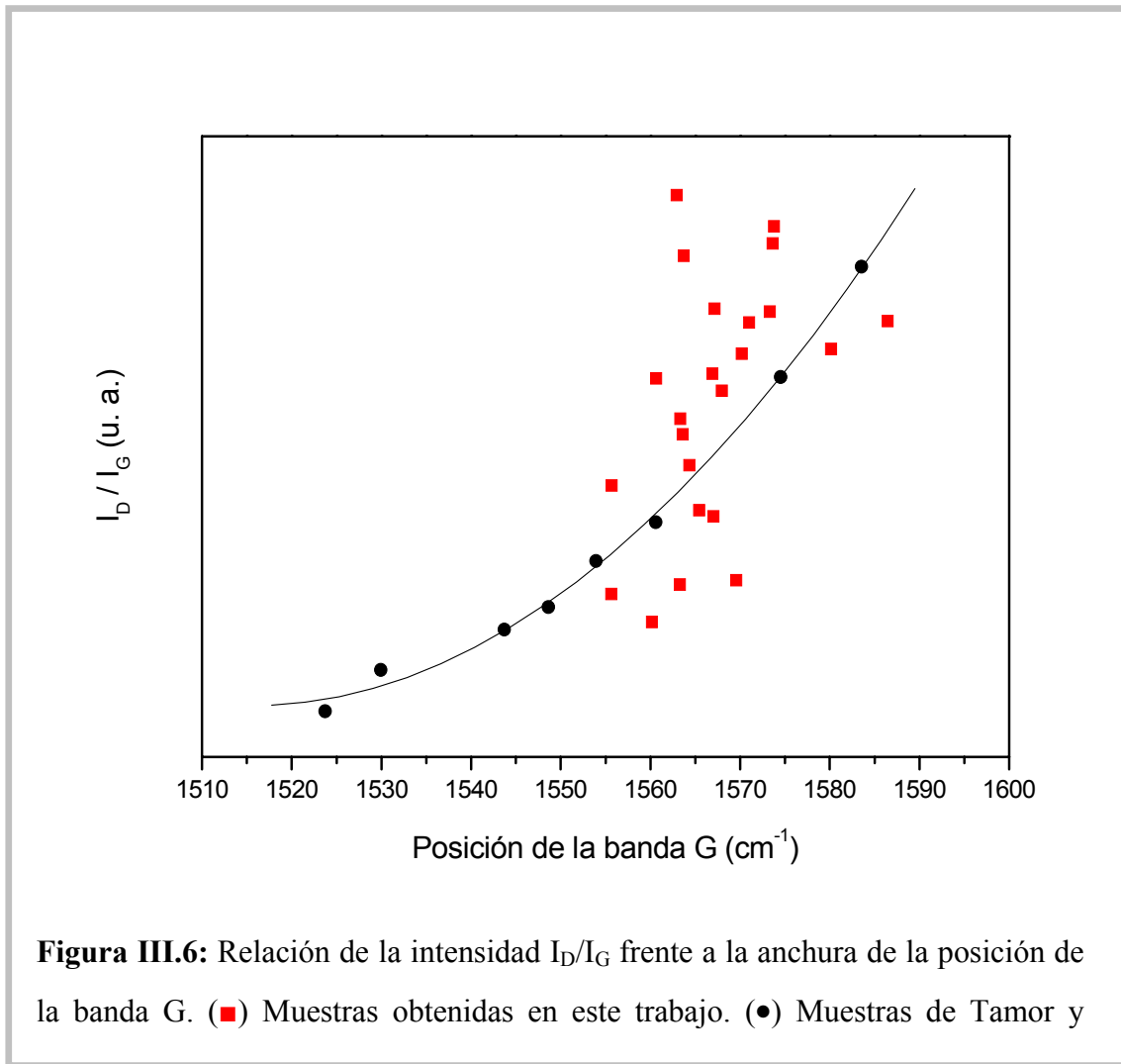
Como puede verse, nuestras muestras poseen un grado menor de dureza y densidad que las muestras estudiadas por Tamor y Vassell, lo que puede ser indicativo, según los resultados de estos autores, de un mayor contenido en hidrógeno en nuestras muestras.

Tuinstra and Koenig [Tui70] fueron los primeros autores en establecer una dependencia lineal entre la relación de intensidades dada por las áreas de las bandas D y G,  $I_D/I_G$ , de los espectros Raman con el tamaño cristalino en los depósitos de carbono que los producen. Esta dependencia es lineal en el rango  $400 < \lambda_L < 700\text{ nm}$ , siendo la constante de proporcionalidad dependiente de la longitud de onda empleada para obtener los espectros Raman ( $\lambda_L$ ) [Bar87] [Mer84] [Wan90]. Si consideramos válida la constante de proporcionalidad establecida para  $785\text{ nm}$ , los valores de  $I_D/I_G$  de nuestras muestras que, oscilan entre 1 y 3.5, dan lugar a un tamaño cristalino que varía entre 30 y  $130\text{ Å}$ .



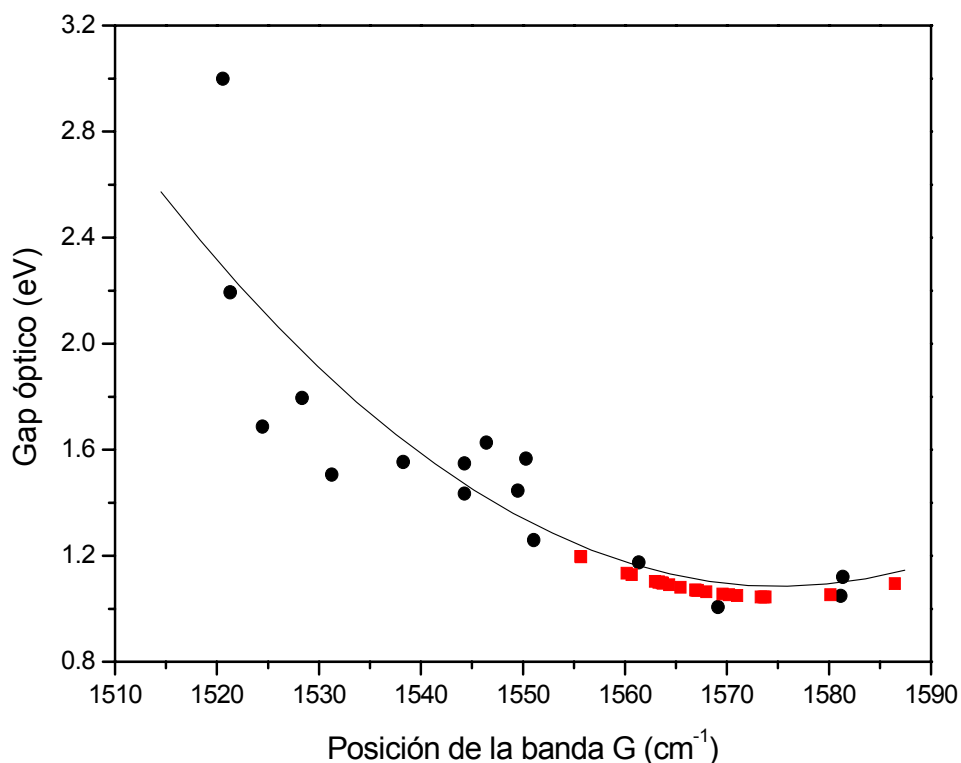
**Figura III.5:** (a) Dureza de los depósitos frente a la anchura de la banda G. (b) Densidad de los depósitos frente a la anchura de la banda G. (■) Muestras obtenidas en este trabajo. (●) Muestras de Tamor y Vassell.

Los valores obtenidos en nuestras muestras para  $I_D/I_G$  así como sus relaciones frente a las posiciones de las bandas G son similares a las obtenidas por Tamor y Vassel, como se muestra en la **Figura III.6**.



A partir de las correlaciones obtenidas entre  $I_D/I_G$  y las posición de la banda G se puede estimar el intervalo de valores para el “gap” óptico en nuestras muestras. Se obtiene un intervalo de valores muy estrecho variando sólo entre 1.2 y 1.0 eV. En la **Figura III.7** se presenta los resultados obtenidos comparados a los de Tamor y Vassel.





**Figura III.7:** Relación de la intensidad  $I_D/I_G$  frente a la anchura de la posición de la banda G. (■) Muestras obtenidas en este trabajo. (●) Muestras de Tamor y Vassell.

## RESUMEN.

En la DMFIR del BrV se produce el  $C_2H_2$ , HBr y un gas no condensable asignado al  $H_2$  como productos gaseosos finales. Cuando se emplea una fluencia relativamente alta, del orden de  $204 \text{ J. cm}^{-2}$ , se forman productos adicionales:  $C_4H_2$  y un depósito sólido que ha sido analizado mediante espectroscopía de absorción infrarroja, habiéndose obtenido que su composición mayoritaria son hollines carbonáceos de tipo fullerenos que podrían corresponder a  $C_{60}$  y  $C_{70}$  u otros aglomerados carbonáceos de orden superior.

Hemos analizado también, estos depósitos sólidos mediante espectroscopía Raman mostrándose que poseen un grado menor de dureza y densidad que las muestras

estudiadas por Tamor y Vassell, lo que puede ser indicativo, según los resultados de estos autores, de un mayor contenido en hidrógeno. Hemos estimado el “gap” óptico en estas muestras obteniendo un intervalo de valores muy estrecho variando sólo entre 1.2 y 1.0 eV, dando lugar a un tamaño cristalino que varía entre 30 y 130 Å.

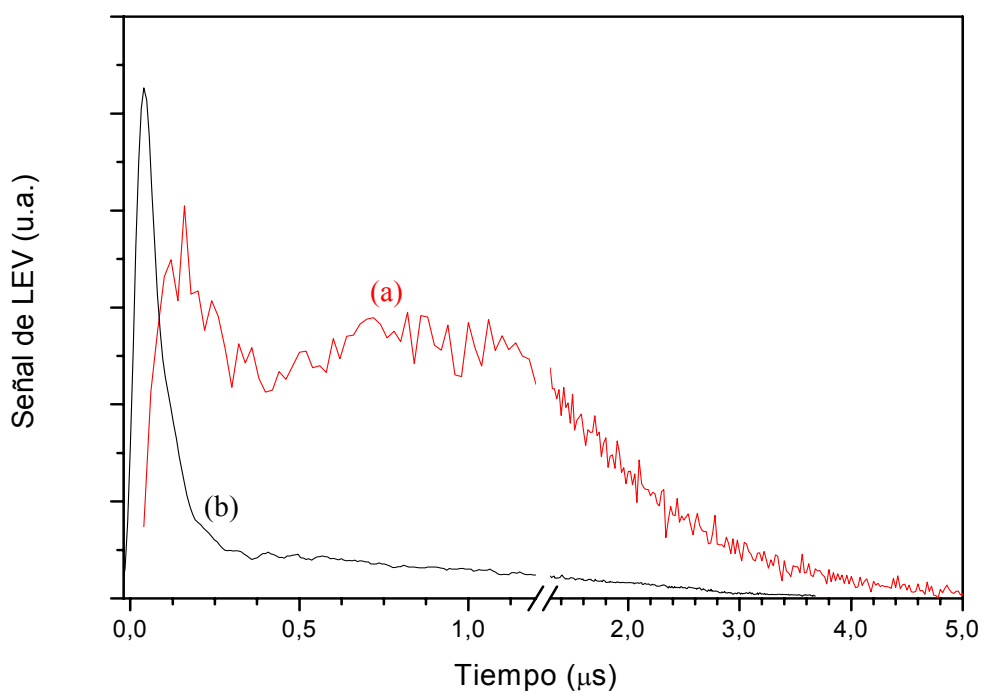
## IV. DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE ESPECIES TRANSITORIAS FORMADAS EN LA DMFIR DEL BrV.

### IV.1 LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA VISIBLE.

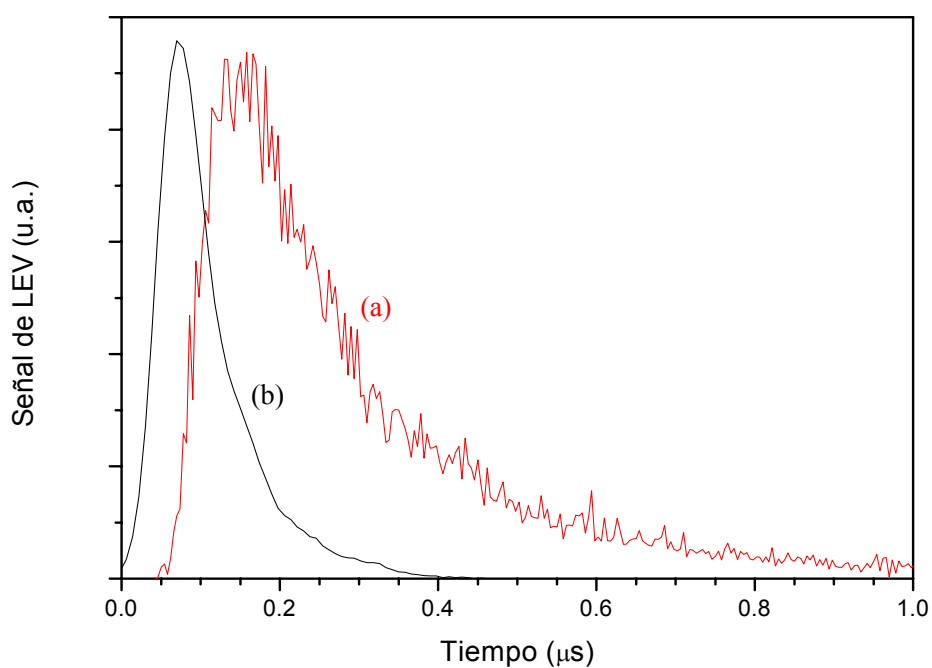
La DMFIR de la molécula de BrV, además de los productos estables, da lugar a una emisión de LEV cuando la irradiación se lleva a cabo con una longitud de onda del láser de CO<sub>2</sub> resonante con un modo del BrV en el rango de la presión estudiado (0.5-14 hPa). Cuando se irradia con una línea no resonante como la 10R(24) (978.49 cm<sup>-1</sup>) no se detecta emisión de fluorescencia, indicando que la disociación y emisión de fluorescencia se debe a un proceso de absorción resonante, al menos a las fluencias utilizadas en este trabajo. En este capítulo estudiaremos en tiempo real el fragmento C<sub>2</sub>(d<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) formado en el proceso de la DMFIR del BrV mediante LEV, analizando el fondo que aparece en el espectro. Además se han llevado a cabo estudios análogos en el fotofragmento CH(A<sup>2</sup>Δ) cuya formación ha sido confirmada mediante la técnica LIF (Capítulo IV). Estudiamos también la influencia del Ar en la producción del C<sub>2</sub> en el estado excitado d<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>.

#### IV.1.1 ESTUDIO DE LOS PERFILES TEMPORALES DE LA SEÑAL DE EMISION.

Las señales de luminiscencia muestran una intensidad notable cuando se filtran a 560 nm. En la **Figura IV.1a** se muestra, junto con el perfil temporal del pulso del láser de CO<sub>2</sub>, el perfil temporal de una señal de LEV. Esta señal corresponde a la emisión detectada en la irradiación de una muestra de 4.25 hPa de BrV con un pulso infrarrojo largo. Como se puede ver, en esta señal aparecen dos máximos. Uno a tiempos cortos estrecho e intenso, que alcanza su máxima intensidad a 80 ns después del máximo del pulso láser. Su tiempo de subida es siempre igual al del pulso de CO<sub>2</sub>.



**Figura IV.1a:** (a) Perfil temporal de LEV obtenida en la DMFIR de 4.25 hPa de BrV puro con láser de CO<sub>2</sub> con cola. (b) Perfil temporal del pulso largo.



**Figura IV.1b:** (a) Perfil temporal de LEV obtenida en la DMFIR de 5 hPa de BrV con láser de CO<sub>2</sub> sin cola. (b) Perfil temporal del pulso corto.

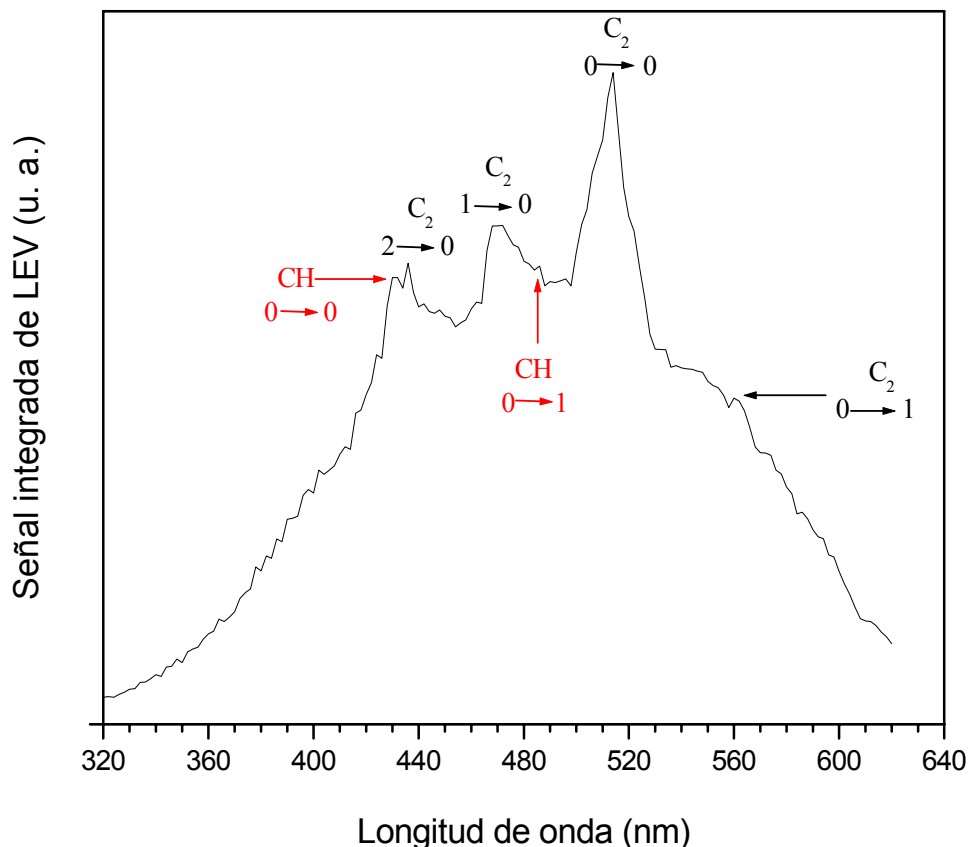
Un segundo máximo aparece a tiempos largos con una anchura media mucho mayor que el anterior, alcanzando su máxima intensidad a 900 ns. La señal se extingue en aproximadamente 5  $\mu$ s. En la **Figura IV.1b** se da una señal de LEV relativa a la irradiación de 5 hPa de BrV usando un pulso de CO<sub>2</sub> sin cola (pulso corto). Se muestra también el perfil temporal del pulso láser. Como se ve en la figura, la señal presenta un solo máximo alrededor de 70 ns después del máximo del láser. En este caso su subida sigue también al pulso láser y la emisión dura aproximadamente 1  $\mu$ s.

#### IV.1.2 ESPECTRO DE EMISIÓN. ANÁLISIS DEL FONDO.

La DMFIR del BrV, en el rango de las presiones estudiado, da lugar a una emisión de LEV que hemos registrado en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 320 y 620 nm. En la **Figura IV.2** se presenta el espectro de la LEV obtenido en dicha región espectral, para una presión de BrV de 4.25 hPa. Hemos elegido esta presión de trabajo relativamente alta porque se obtiene una señal suficientemente intensa como para poder registrar el espectro con una resolución de 13 nm en el monocromador. Este espectro presenta diferentes bandas vibrónicas sin resolución rotacional, superpuestas a un fondo ancho e intenso que domina el espectro. Dichas bandas están centradas a 514, 472 y 436 nm, existiendo, además, otras bandas más débiles a 560, 486 y 430 nm. Este espectro ha sido registrado integrando la señal de LEV en un intervalo temporal que contiene la totalidad de la señal (0–7 $\mu$ s). Además hemos comprobado que los espectros calculados, tanto integrando la señal en el primer máximo, es decir entre 0 y 300 ns, como integrando la señal en el segundo máximo (0.3–7  $\mu$ s), son iguales al obtenido con la totalidad de la señal. Esto indica que en ambos máximos tienen lugar los mismos procesos de emisión y corresponden a las mismas especies.

Hemos asignado las bandas centradas a 436, 472, 514 y 560 nm a las transiciones vibracionales (2,0), (1,0), (0,0) y (0,1) del sistema de Swan ( $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ ) del radical C<sub>2</sub>, respectivamente [Dan74] [Tan07]. Las bandas más débiles centradas a 430 y 486 nm podrían tener su origen en las transiciones vibracionales (0,0) y (0,1) de la especie CH( $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ ) [Ger41] [Bem90]. La presencia de este radical ha sido confirmada mediante la técnica de LIF, como veremos más adelante. La diferencia en

intensidad entre las bandas pertenecientes al  $C_2$  y al CH es debida a los altos valores de los factores de Franck–Condon de las transiciones del sistema de Swan de la especie  $C_2$ .



**Figura IV.2:** Espectro de emisión de LEV obtenido en la DMFIR de 4.25 hPa de BrV. Las bandas de los radicales  $C_2$  y CH están indicadas.

La detección del fragmento  $C_2$  en la LEV producida en la DMFIR de diferentes moléculas ha sido descrita por varios autores. Lesiecki y Guillory [Les77] estudiaron la DMFIR del ciclopropano ( $C_3H_6$ ). Los autores observaron una señal de LEV que atribuyeron a la desexcitación de las bandas de Swan del fragmento  $C_2$  excitado en su primer nivel electrónico.

La escasa estructura que presentan las bandas del espectro en relación a las obtenidas para estas mismas especies mediante fotólisis con láseres de UV [Cas97a] [Cas97b] ha sido explicada como debida a varias características de la DMFIR [Kom86]. Entre ellas cabe destacar el acoplo entre los modos vibracionales que contribuyen al cuasicontinuo y que puede ocurrir tanto en el estado fundamental como en los estados

electrónicos excitados. Otra razón es relativa a la distribución de población formada en la excitación multifotónica que origina un ensanchamiento inhomogéneo del espectro de luminiscencia.

Por otra parte, el fondo continuo que se observa en el espectro es habitual en los obtenidos mediante DMFIR en una gran variedad de moléculas [Roc74] [Pus95] [Pus97] [Pus04]. La naturaleza de este fondo ha sido estudiada en la literatura y se han propuesto diferentes orígenes del mismo: Unos autores lo explican como debido al efecto *bremsstrahlung* inverso de absorción de fotones del láser de CO<sub>2</sub> por los electrones libres. Como se sabe este efecto depende de la tercera potencia de la longitud de onda del láser y por consiguiente sería más importante en nuestro caso que cuando se utilizan láseres UV [Var99] [Che90]. Otra causa reportada es la emisión debida a fragmentos moleculares excitados electrónicamente de un número de átomos mayor que dos [Yu79] [San88]. Por último, el fondo es atribuido a la radiación, según la emisión del cuerpo negro, de partículas sólidas calientes formadas en la disociación [Dul83]. En nuestro caso la primera razón parece poco probable debido, a que en ninguno de los experimentos realizados se ha observado la formación de plasma que sería el único proceso posible para producir electrones en una concentración suficiente para poder observar el efecto de *bremsstrahlung*. Por otra parte, la emisión debida a fragmentos moleculares mayores que diatómicos ha sido desechada por consideraciones energéticas como veremos posteriormente. Estas razones junto con el hecho de que en la disociación del BrV se forma un producto sólido que contiene agregados de carbono de un elevado número de átomos, nos lleva a asumir que el origen del fondo en nuestro caso puede ser proveniente de partículas sólidas de varios átomos de carbono que se forman calientes emitiendo según la ley de Planck a una cierta temperatura.

Para comprobar que la emisión sigue la ley de Planck, es necesario corregir el espectro con la respuesta del sistema monocromador–fotomultiplicador. En la **Figura IV.3** se da el espectro de emisión original junto con el espectro corregido por la respuesta de nuestro sistema de detección, el cual debe ser ajustado a la emisión del cuerpo negro.

La intensidad de la emisión de una partícula de radio  $a$ , emitiendo isotrópicamente a la longitud de onda  $\lambda$  viene dada por la emisión del cuerpo negro modificada por la emisividad espectral  $\varepsilon(\lambda, a)$  y el área de la partícula supuesta esférica,  $4\pi a^2$  [Roh88], es decir:

$$I(\lambda, a) = \varepsilon(\lambda, a) P_{\lambda}(T) (4\pi a^2) \quad [\text{IV-1}]$$

donde  $P_{\lambda}(T)$  es la distribución de Planck del cuerpo negro,

$$P_{\lambda}(T) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda k_b T}\right) - 1 \right]} \quad [\text{IV-2}]$$

La emisividad espectral de la partícula es igual a la eficiencia de absorción de dicha partícula,  $Q_{abs}$ , que se define como la razón de la sección eficaz de absorción ( $C_{abs}$ ) al área de la proyección de la partícula:

$$C_{abs} = Q_{abs} (\pi a^2) \quad [\text{IV-3}]$$

$Q_{abs}$  puede ser calculada para una longitud de onda y un tamaño de partícula dados utilizando la teoría de Mie [Boh83] conociendo el índice de refracción del material del que está compuesto la partícula para la longitud de onda escogida. En la práctica, si la partícula satisface el criterio de Rayleigh ( $2\pi a < \lambda$ , normalmente  $2\pi a < 0.3$ ),  $Q_{abs}$ :

$$Q_{abs} = \frac{8\pi a}{\lambda} \text{Im} \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] \quad [\text{IV-4}]$$

Donde  $m$  es el índice de refracción complejo,  $m = n - ki$ . En nuestro caso hemos asumido que las partículas están formadas por átomos de carbono y que su índice de refracción [Dri78] [Taf65] es prácticamente constante en el intervalo de longitudes de onda en el que hemos trabajado, por lo que resulta:

$$Q_{abs} \propto 1/\lambda \quad [\text{IV-5}]$$

En definitiva, teniendo en cuenta las ecuaciones [IV-2], [IV-4] y [IV-5], la ecuación [IV-1] se escribe:



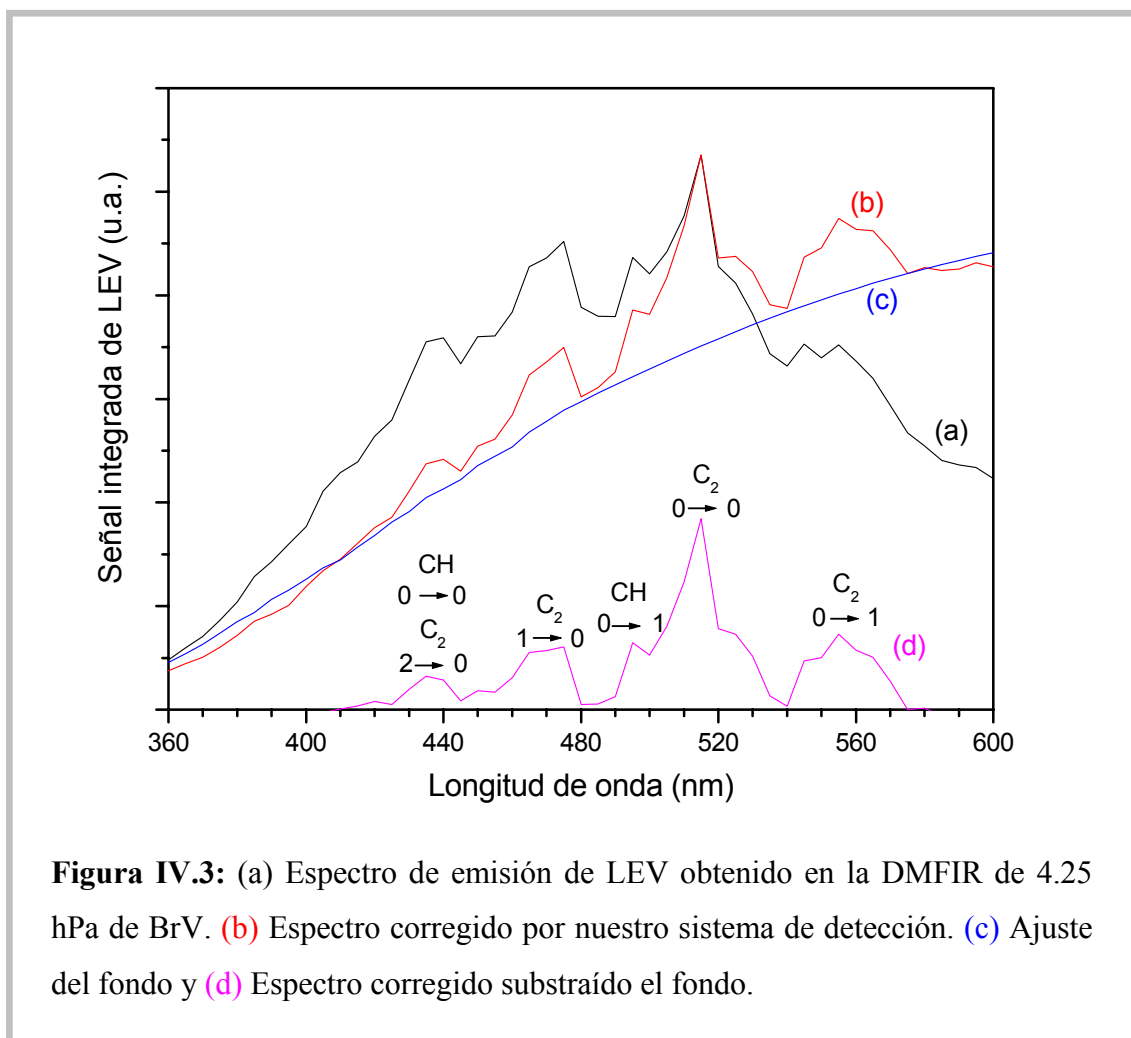
$$I(\lambda, T) = \frac{C}{\lambda^6} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_b \lambda T}\right) - 1} \quad [\text{IV-6}]$$

Donde  $C$  es una constante de proporcionalidad que incluye el radio de la partícula y el índice de refracción.

Realizando un ajuste no lineal de nuestro espectro de emisión de luminiscencia a la expresión [IV-6] resulta una temperatura de las partículas de carbono formadas en el proceso de  $T = 3500 \pm 200\text{K}$ . El ajuste se muestra en la **Figura IV.3**. En la misma figura hemos representado también el espectro resultante de substraer el fondo al espectro corregido. Como puede verse, las bandas que aparecían en el espectro de la **Figura IV.2** resultan en este espectro más definidas. Realizando las correcciones descritas a espectros obtenidos integrando la señal en los intervalos de tiempos 0–300 ns y 0.3–7  $\mu\text{s}$ , obtenemos el mismo resultado que integrando la señal entre 0 y 7  $\mu\text{s}$ , es decir en todos los espectros existe un fondo que se ajusta a una temperatura 3500 K. Este hecho sugiere que las partículas de carbono que podrían ser responsables de esta emisión térmica se forman desde el inicio del proceso de disociación.

Temperaturas similares asociadas a partículas incandescentes de carbono han sido obtenidas en diferentes procesos. Así, en la DMFIR del  $\text{C}_6\text{F}_6$  el espectro de emisión está dominado por un fondo ancho, superpuesto a unas bandas estadísticamente significativas. Dichas bandas fueron asignadas a las bandas de Swan del  $\text{C}_2$ . La emisión del fondo está de acuerdo con el espectro de radiación del cuerpo negro para temperaturas comprendidas entre 3640 K y 3440 K [Dul83]. En la ablación de grafito mediante el segundo armónico del láser de Nd:YAG, el espectro de emisión presenta unas bandas del sistema de Swan del  $\text{C}_2$  superpuestas a un continuo. El autor atribuye este continuo a la emisión de partículas incandescentes de carbono. Se ajustó dicho continuo mediante la función de Planck para el cuerpo negro, modificada también por la emisividad de la partícula, obteniendo una temperatura de 3800 K [Roh88]. Amoroso y coautores [Amo05] emplearon pulsos IR ultra cortos (780 nm, 120 fs) para el estudio de ablación de grafito. En el proceso han encontrado tres diferentes componentes estructurales de la pluma: (1) emisiones de átomos de carbono neutrales e ionizados excitados electrónicamente, (2) luminiscencia de radical  $\text{C}_3$  excitado y (3) un continuo sin estructura atribuido a la emisión de partículas de carbono. Los autores ajustaron este fondo a la función de Planck del cuerpo negro y obtuvieron unos valores de

temperaturas, dependiendo del tiempo de retraso con respecto al pulso láser, entre 2100 y 3000 K.



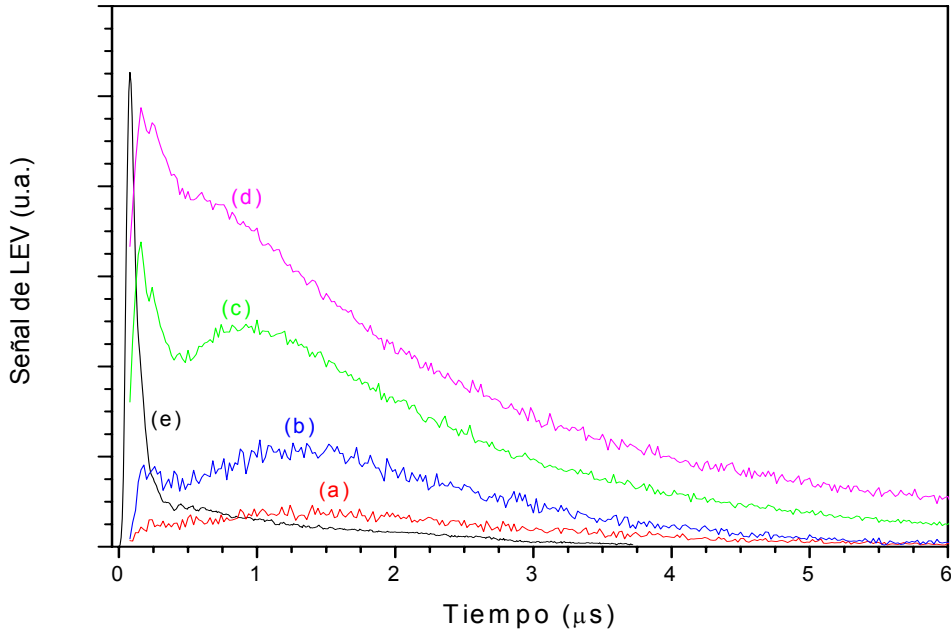
### IV.1.3 ANÁLISIS DE LAS EMISIONES DE LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA VISIBLE.

Al realizar experimentos de disociación variando la concentración inicial del BrV entre 0.2 y 14 hPa hemos encontrado que la distribución temporal de la emisión varía con dicha presión. En la **Figura IV.4**, se dan los perfiles temporales pertenecientes a la transición (0,1) de las bandas de Swan del  $C_2$  para diferentes presiones iniciales del BrV usando pulso largo. El perfil temporal de este pulso láser infrarrojo se muestra también en la figura. A bajas presiones,  $P < 1.3$  hPa, la señal de LEV consiste en un solo máximo centrado aproximadamente a 1.3  $\mu s$ . Aumentando la presión de la muestra este

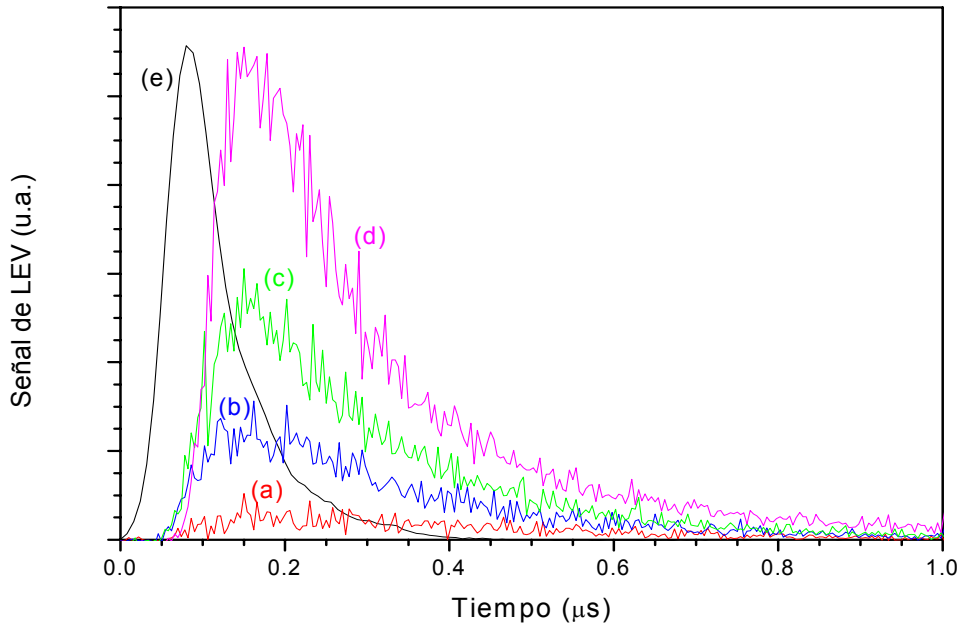
máximo se estrecha, aumenta en intensidad y se desplaza hacia tiempos menores. Cuando la presión es mayor que 1.3 hPa aparece otro máximo a tiempos cortos. Este máximo está siempre centrado a 80 ns después del máximo del láser de CO<sub>2</sub>, es decir a 160 ns después del comienzo del láser. A presiones superiores al intervalo estudiado el máximo ancho prácticamente solapa con el máximo inicial. La emisión comienza cuando el pulso de CO<sub>2</sub> alcanza su máximo y la subida de la señal siempre sigue al pulso de CO<sub>2</sub>, indicando que la producción del radical C<sub>2</sub> está conducida por el perfil temporal del pulso largo.

Cuando se emplea el pulso del láser de CO<sub>2</sub> eliminando la cola (pulso corto) se obtienen las señales que se muestran en la **Figura IV.5**. En este caso la señal de luminiscencia presenta un máximo único, centrado a 70 ns después del máximo del láser de fotólisis, para todas las concentraciones del BrV estudiadas. También en este caso la subida de la señal sigue el pulso del láser y se inicia en el máximo de éste.

La dependencia de la señal con la presión que está implícita en las **Figuras IV.4** y **IV.5** se muestra en la **Figura IV.6**, donde se ha representado la intensidad de la LEV frente a la presión inicial de BrV, para los dos tipos de pulsos. De esta representación se pueden obtener los umbrales de presión para los dos tipos de irradiación infrarroja. Para pulso largo, este umbral resulta ser de 0.25 hPa, mientras que para pulso corto es de 1.1 hPa.

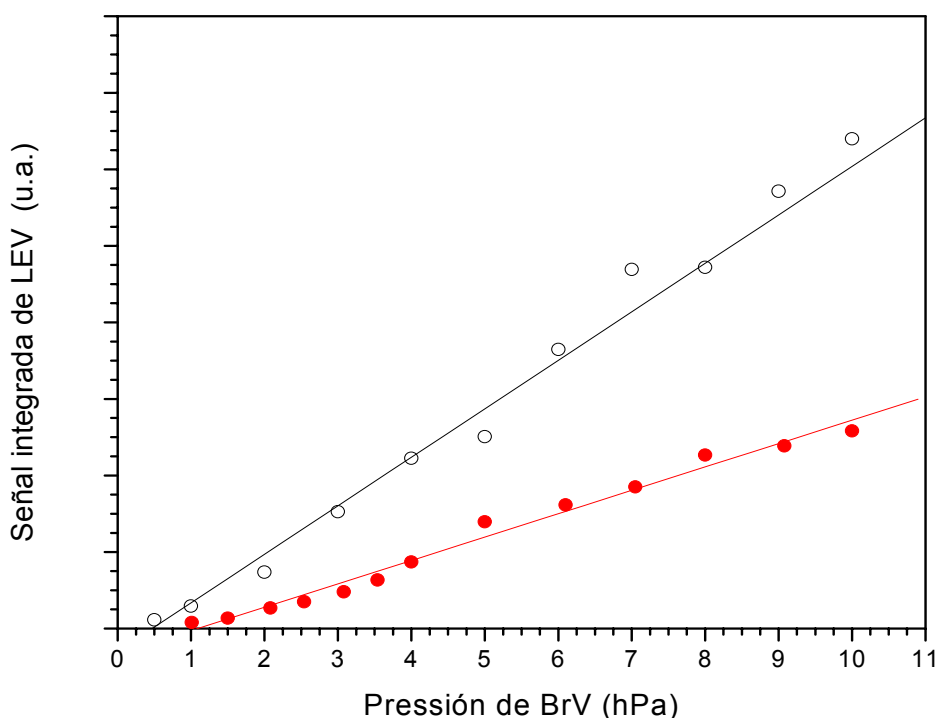


**Figura IV.4:** Perfiles temporales de la señal de LEV del  $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ , para la irradiación de diferentes presiones de BrV puro, con pulso largo. (a) 1, (b) 2, (c) 3 y (d) 14 hPa. (e) Perfil temporal del pulso largo.



**Figura IV.5:** Perfiles temporales de la señal de LEV del  $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ , para la irradiación de diferentes presiones de BrV puro, con pulso corto. (a) 1.5, (b) 3, (c) 4 y (d) 6 hPa. (e) Perfil temporal del pulso largo.

Las señales obtenidas con pulso corto son, para todas las presiones, menos intensas que las obtenidas con el pulso largo, tanto si determinamos estas intensidades como proporcionales al máximo de la señal de luminiscencia, como si las determinamos por la integral de la señal en un cierto intervalo temporal. El rendimiento de la disociación del BrV cuando se emplea pulso largo es mayor porque, en este caso, la energía contenida en la cola puede ser también aprovechada para generar disociación entre moléculas que, medianamente excitadas por el pico inicial, continúan absorbiendo en el tiempo de la cola del pulso. Además, si tienen lugar procesos colisionales de transferencia de energía vibro-rotacional entre moléculas excitadas, la distribución de población entre estados excitados se modifica, relajando niveles que, por su excitación, eran no resonantes, permitiendo una mayor absorción de la radiación y dando lugar a un aumento en el rendimiento de la disociación.



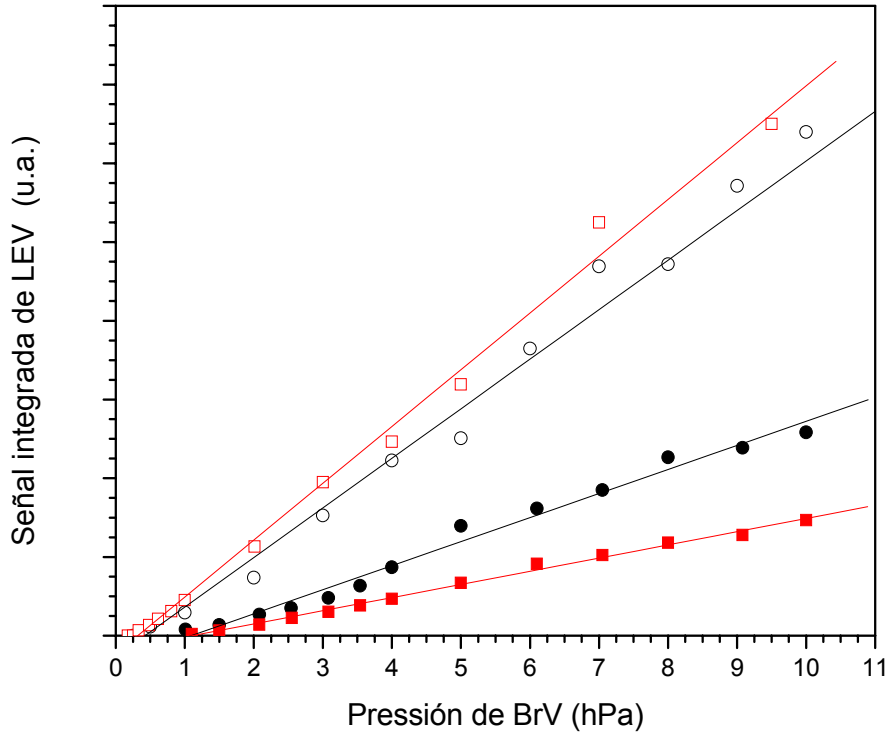
**Figura IV.6:** Señal integrada de la LEV del  $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ , frente a la presión del BrV. (○) la irradiación se ha llevado a cabo con pulso largo, y (●) irradiación con pulso corto. Las líneas representan los ajustes de los puntos experimentales.

Como hemos visto en el espectro de emisión de la **Figura IV.2** además de  $C_2$  se forma el radical CH, lo que comprobamos más adelante mediante LIF. Las señales LEV del  $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$  se filtran mediante un filtro centrado a 488 nm.

En general los perfiles temporales del radical CH emulan los del  $C_2$  (**Figura IV.4**). A bajas presiones,  $P < 1.3$  hPa, igual que lo que sucede en el  $C_2$ , la luminiscencia consiste en un solo máximo que aparece en el rango de los microsegundos. Aumentando la presión este máximo se estrecha, se desplaza hacia tiempos menores y aparece un nuevo máximo a 80 ns después del máximo de  $CO_2$ . La subida de las señales está conducida por el perfil temporal del láser de  $CO_2$  y se inician en el máximo de éste.

Cuando se emplean pulsos cortos se obtienen perfiles temporales parecidos a los obtenidos para el  $C_2$  (**Figura IV.5**). También en este caso la señal de luminiscencia consiste en un solo máximo. Este máximo aparece siempre a 70 ns después del láser de fotólisis. En este caso la señal está también dirigida por el pulso láser para todas las concentraciones estudiadas. Con este tipo de pulsos, no se puede detectar señal de LEV cuando las presiones son menores que 1.1 hPa.

En la **Figura IV.7** hemos representado la señal de LEV integrada frente a la presión de BrV de partida. En la misma figura se muestra también la intensidad de LEV del  $C_2$  que se ha representado en la **Figura IV.6**. Se obtiene un umbral de presión para cada tipo de pulso de láser de  $CO_2$ . Para pulso largo resulta un umbral de 0.25 hPa, mientras que para pulso corto se ha obtenido un umbral de 1.1 hPa, coincidiendo con los encontrados para la emisión del  $C_2$ . El que el umbral de la DMFIR del BrV utilizando pulso largo sea cuatro veces menor que los encontrados para pulso corto indica que la contribución de la cola del pulso del láser es significativa, también en este caso.



**Figura IV.7:** Señal integrada de la LEV frente a la presión del BrV. La irradiación se ha llevado con pulso largo (o y □) y pulso corto (● y ■). (o) emisión del  $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ ; (●) emisión del  $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ . (□) emisión  $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ ; (■)  $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ . Las líneas representan los ajustes de los puntos experimentales obtenidos.

Cuando se utilizan pulsos cortos las señales de LEV presentan un solo máximo cuya caída se puede ajustar por una función exponencial del tipo:

$$S = S_0 + A \cdot \exp[-(t-t_0)/\tau] \quad [IV-7]$$

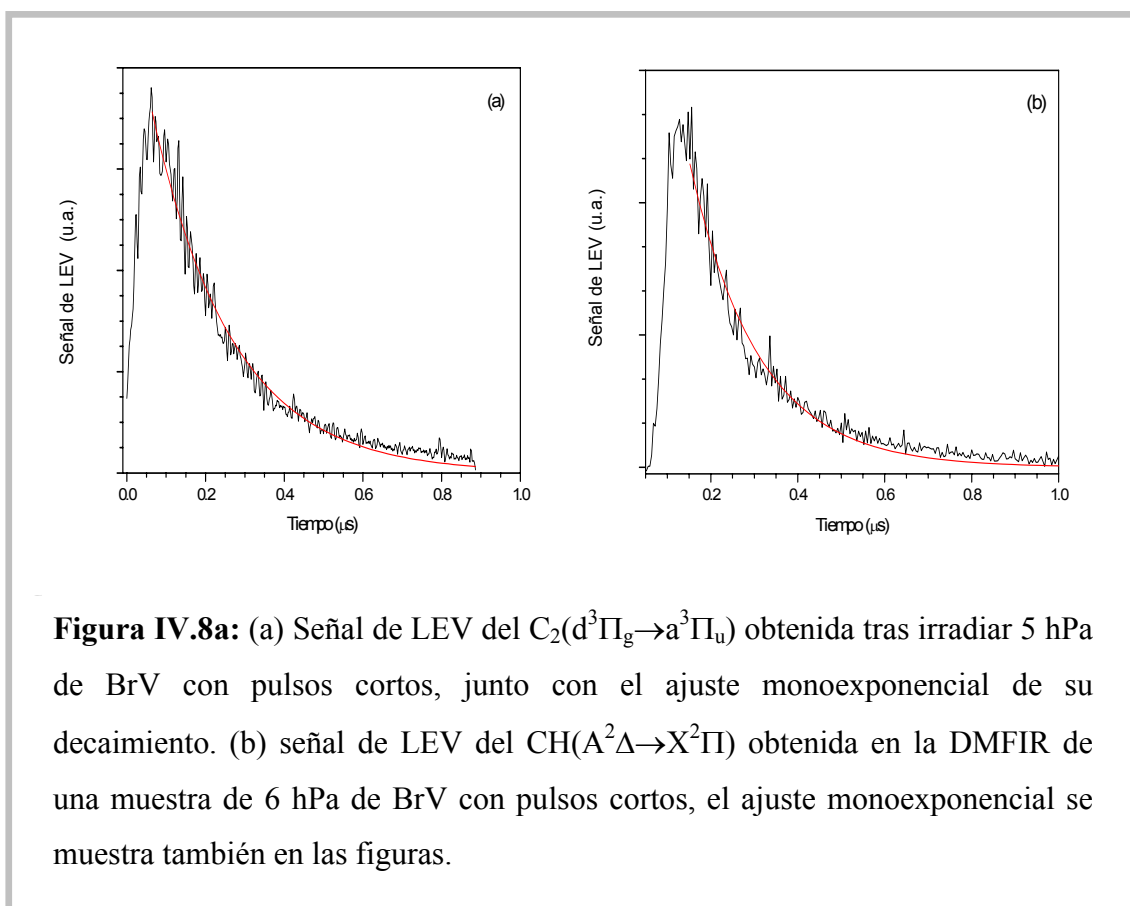
donde  $\tau$  es la vida media de la señal. El ajuste a una exponencial de este tipo de una señal típica puede verse en la **Figura IV.8a**. Si se calcula  $\tau$  para diferentes presiones de BrV, mediante la ecuación de Stern –Volmer:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k \cdot [Q] \quad [IV-8]$$

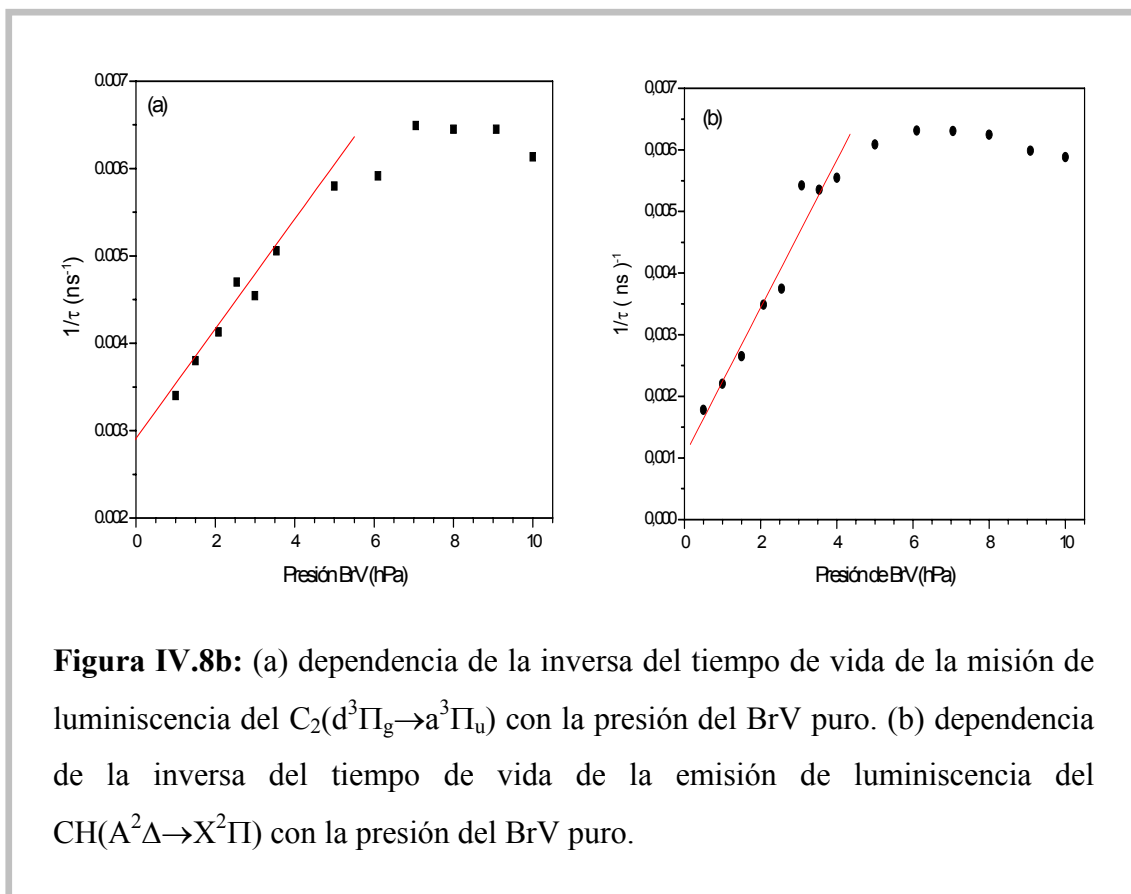
se deduce el tiempo de vida no colisional,  $\tau_0$ , de la especie emisora.  $[Q]$  es la concentración de BrV y  $k$  es la velocidad de desactivación por colisiones con el BrV de

la transición medida. En la **Figura IV.8b** se presenta el ajuste de esta ecuación para presiones comprendidas entre 1 hPa y 5 hPa. Hemos obtenido unos valores para el tiempo de vida no colisional de  $335 \pm 20$  ns para el  $C_2(d^3\Pi_u)$  y  $780 \pm 20$  ns para el  $CH(A^2\Delta)$ . Se han calculado también unas constantes de desactivación de  $2.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécula}^{-1}.\text{s}^{-1}$  y  $5.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécula}^{-1}.\text{s}^{-1}$  para el  $C_2(d^3\Pi_u)$  y  $CH(A^2\Delta)$ , respectivamente.

Estos tiempos de vida son más largos que los tiempos de vida radiativos de los respectivos estados electrónicos, dado que la velocidad de producción de dichos fragmentos está conducida por la anchura temporal del láser de  $\text{CO}_2$  que domina los procesos de emisión [Pus97].







#### IV.1.4 PROCESOS COLISIONALES DE LA DMFIR DEL BrV.

Los resultados mostrados hasta ahora en el estudio de la LEV generada en la DMFIR del BrV podemos resumirlos en los siguientes puntos:

- Producción de los radicales  $C_2$  y  $CH$  electrónicamente excitados. La emisión de luminiscencia correspondiente a ambos radicales presenta un comportamiento similar, tanto temporalmente como en su dependencia con la concentración inicial de BrV, lo que indicaría que proceden del mismo tipo de proceso. La formación del  $C_2(a^3\Pi_u)$  y  $CH(X^2\Pi)$  en el estado fundamental ha sido confirmada mediante LIF como se verá más adelante.
- Existe una presión umbral por debajo de la cual no hay formación de ninguno de los dos radicales electrónicamente excitados. Esta presión es la misma para los dos radicales y depende del tipo de pulso láser de  $CO_2$  utilizado. Para pulso corto la presión umbral es 1.1 hPa y 0.25 hPa para pulso largo.

- c. Para pulso largo y presiones por debajo de 1.3 hPa la señal de LEV presenta un único máximo a tiempos superiores a 1  $\mu$ s. Para presiones superiores a 1.3 hPa aparece otro máximo a tiempos cortos (80 ns después del máximo de pulso láser de CO<sub>2</sub>).
- d. Los dos máximos que aparecen en las señales de LEV no son debidos a especies diferentes sino que corresponden a la misma especie. Su comportamiento con la presión indica que los procesos que dan lugar a dichos máximos son procesos colisionales.
- e. Las señales de LEV vienen guiadas por el perfil temporal de los pulsos del láser de CO<sub>2</sub>.

Como hemos mencionado antes, el máximo inicial aparece a 160 ns después del inicio del pulso láser, que es un tiempo más pequeño que el tiempo necesario (185 ns) para que una colisión entre moléculas de BrV ocurra (se ha supuesto  $T = 300$  K y la molécula de BrV como una esfera rígida de diámetro 4 Å [Abr95], incluso para el umbral de presión (0.25 hPa). Estos datos sugieren que la DMFIR del BrV tiene lugar a través de un proceso no colisional y que las colisiones en el tiempo del pulso entre los productos excitados vibracionalmente podrían ser las responsables de la producción del C<sub>2</sub> y CH. Así para pulso largo y a bajas presiones, los productos excitados absorben fotones de la cola del pulso láser y al colisionar producen C<sub>2</sub> y CH excitados, dando lugar al máximo ancho a tiempos largos.

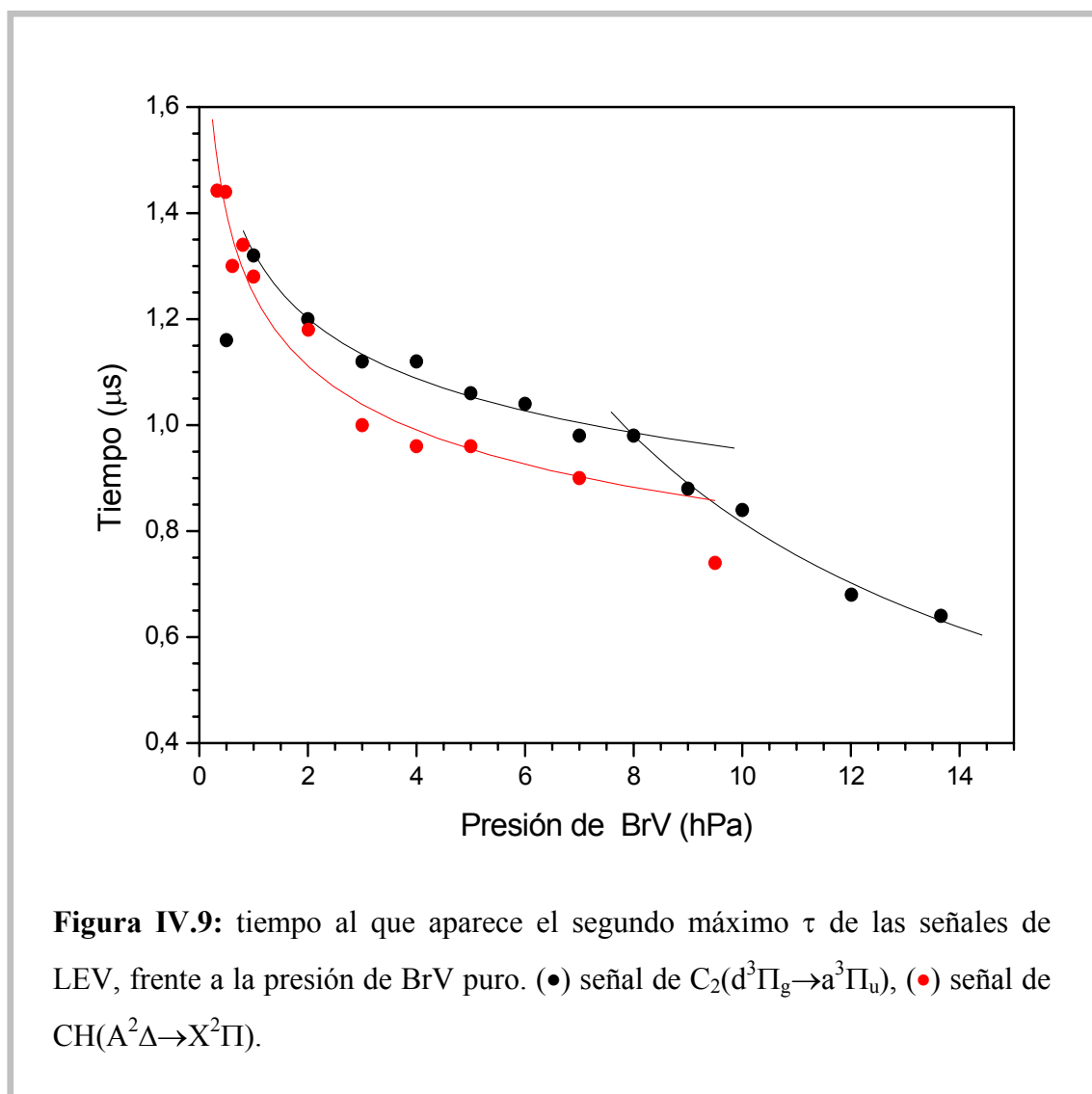
El hecho de que el segundo máximo desaparezca cuando se emplean pulsos cortos y que no se produzca LEV cuando los pulsos láseres se han extinguido, indica que para la producción de LEV es necesario la presencia del campo láser, descartando así la posibilidad de que procesos de transferencia de energía V–V en ausencia de absorción contribuyan a la emisión de luminiscencia.

Como se ha dicho anteriormente, el segundo máximo, que aparece a tiempos largos, se acerca al primero cuando aumenta la presión. En la **Figura IV.9** hemos representado el tiempo al que aparece el segundo máximo ( $\tau$ ), medido desde el máximo del pulso de CO<sub>2</sub>, en función de la presión. Se observa que  $\tau$  varía con la presión de BrV (P), tanto para el C<sub>2</sub> como para el CH, según una dependencia de la forma:

$$P^a \tau = k \quad [IV-9]$$

donde  $a$  y  $k$  son parámetros de ajuste.

El resultado de ajustar nuestros datos a una expresión del tipo [IV-9] se muestra también en la **Figura IV.9** y los parámetros obtenidos se presentan en la **Tabla IV.1**.



**Tabla IV.1:** Parámetros que regulan el comportamiento de la presión  $P$  frente al tiempo  $\tau$  en que aparece el segundo máximo de los radicales de  $C_2$  y  $CH$ .

P de BrV (hPa)	C <sub>2</sub>		CH	
	a	k (μs. hPa)	a	k (μs. hPa)
≤ 8	0.14	1.32	0.15	1.22
≥ 8	0.82	5.5	–	–

Cuando se excita mediante radiación IR una molécula y se mide su energía vibracional se ha encontrado que se relaja intermolecularmente siguiendo una ley exponencial con una constante de relajación vibracional  $Pt$  [Rya89], donde  $P$  es la presión del gas excitado y  $t$  el tiempo transcurrido desde la excitación. Así para  $CF_2HCl$  [Dol86a] se ha encontrado una constante de relajación vibracional  $Pt = 1.86 \mu s. hPa$ , para  $CF_3Br$  [Dol86b]  $1.73 \mu s. hPa$  o para  $CF_2Cl_2$  [Rya89]  $1.46 \mu s. hPa$ . Los valores del producto  $P.t$  varían según el proceso de relajación colisional que tiene lugar en la molécula. Para procesos de relajación rotacional–rotacional (R–R) los valores son del orden de algunos ns. hPa, para procesos vibracional–vibracional (V–V) oscilan entre  $1.33$  y  $13.3 \mu s.hPa$  y para procesos de relajación vibracional–traslacional (V–T) valores superiores a  $26.6 \mu s.hPa$  son habituales.

La existencia de una emisión de LEV a tiempos tales que verifican que  $P\tau = cte$  fue encontrada ya en la DMFIR de  $BCl_3$  [Amb74] en la que aparece una señal de LEV consistente en dos máximos; uno de ellos aparece simultáneamente con el pico del láser de  $CO_2$  desde presiones bajas ( $0.026 hPa$ ) y no varía su posición con el aumento de la presión. El otro máximo aparece a tiempos del orden de  $1-2 \mu s$  después del pulso láser y su posición temporal varía con la presión de forma que  $P\tau = 3.059 \mu s. hPa$ . El primer máximo de la LEV es producido por la disociación unimolecular del  $BCl_3$ , mientras que el segundo es originado por colisiones que tienen lugar una vez terminado el pulso del láser de  $CO_2$ . Esta disociación colisional es el resultado de los procesos de transferencia intermolecular V–V por el que se pueblan los niveles vibracionales altos desde los que las moléculas se disocian. Hay que señalar que tanto en este trabajo como en los reseñados más arriba, los procesos que se estudian son procesos primarios, es decir, la LEV es emitida por la propia molécula excitada o por un fragmento primario producido en la DMFIR.

En nuestro caso el proceso es diferente pues, como hemos señalado anteriormente, no existe contribución a la señal de LEV de procesos colisionales posteriores al pulso láser. Además, si el  $C_2$  y el CH fuesen fotofragmentos primarios, el tiempo al que aparece el segundo máximo ( $\tau$ ) debería variar con la presión de BrV de la forma  $P\tau = k$ , con  $a = 1$ ; por el contrario, para ambos radicales se han obtenido valores de  $a < 1$ , indicando que no es la presión de BrV la que gobierna este proceso. Se puede deducir pues, que el precursor o precursores de estos radicales tiene que ser alguno de los productos formados en la DMFIR del BrV y por consiguiente la formación de ambos radicales ha de ser un proceso secundario.

Por otra parte, si se observan las **Figuras IV.6 y IV.7** relativas a la variación de la intensidad de ambas especies con la presión y la **Figura IV.9** relativa a la variación de los tiempos a los que aparece el segundo máximo, así como la **Tabla IV.1**, se puede ver que el comportamiento de ambas especies es paralelo. Incluso los umbrales de presión a los que comienzan a observarse ambas especies son iguales, como se mencionó mas arriba y los parámetros dados en la **Tabla IV.1** que regulan el comportamiento  $P^a\tau$  también son análogos. Todo ello hace pensar que ambos radicales proceden de un precursor común formado en la DMFIR del BrV.

Esta conclusión se puede obtener también desde otro punto de vista. Como hemos mencionado antes, a la presión en la que aparece el máximo a tiempos cortos (80 o 70 ns), cuando se utilizan pulsos largos o pulsos cortos, no ha tenido lugar ninguna colisión entre moléculas de BrV lo que indica que la DMFIR del BrV es no colisional. El hecho de que a bajas presiones no aparezca señal de LEV sino después de 1.3  $\mu s$  es indicativo de que la producción de  $C_2$  y CH necesitan colisiones. Esto indica que el origen tanto del  $C_2$  como del CH es otro producto distinto al BrV o, lo que es lo mismo, que se debe a un proceso secundario. Además indicaría también que la DMFIR del BrV tiene lugar por un proceso no colisional.

Dado que los productos finales de la DMFIR del BrV son mayoritariamente el  $C_2H_2$  y HBr podemos proponer que el precursor común a las especies  $C_2$  y CH sea el acetileno. Sin embargo, el  $C_2H_2$  no tiene bandas de absorción en la región de irradiación. Consideraremos que, como resultado de la DMFIR, el acetileno se forma vibracionalmente excitado y que, mediante procesos colisionales de transferencia de energía vibracional V-V, una fracción de moléculas alcanza niveles vibracionales

resonantes con la radiación láser a partir de los cuales se disociaría. Apoya este razonamiento los valores obtenidos para  $k$  en los ajustes de la expresión [IV-9] tanto para el  $C_2$  como para el CH, que se encuentran dentro del rango de los valores correspondiente a la transferencia de energía intermolecular V-V; los valores obtenidos concuerdan con los valores de estas constantes para este tipo de procesos en la DMFIR [Rya89] [Dol86a] [Dol86b]. En la literatura existen valores de constantes de relajación vibracional del  $C_2H_2$  mediante colisiones homogéneas. Así, Wolf y Zacharias [Wol90] han encontrado, para el  $\tilde{A}C_2H_2(\nu'_3=0, 1, 2)$ , valores de 5.78, 12.63 y 11.84  $\mu s$ . hPa, respectivamente. Estas constantes están en concordancia, con los obtenidos para el  $C_2$  y CH, mediante el ajuste de la expresión [IV-9]. En resumen, podemos pues entender que la disociación del BrV tiene lugar a través de un proceso no-colisional y que las colisiones homogéneas en el tiempo del pulso entre el acetileno excitado formado son las responsables de la producción de  $C_2$  y de CH. Para pulso largo y presiones comprendidas entre 0.25 y 1.3 hPa, las moléculas del acetileno excitado formado a partir del BrV, colisionando y absorbiendo energía de la cola del pulso producen el  $C_2$  y el CH excitados electrónicamente. Para presiones menores que 0.25 hPa las colisiones entre acetileno excitado se producen a tiempos a los que ya apenas queda energía del láser y su ruptura no tiene lugar. Al aumentar la presión por encima de 1.3 hPa aparece el primer máximo, que sigue al pulso de  $CO_2$ , al tiempo mínimo necesario para que tengan lugar las colisiones entre las moléculas de acetileno excitado formadas.

La producción de  $C_2$  a través de diferentes procesos secundarios inducida por la DMFIR de diferentes moléculas ha sido reseñada por varios autores. Li y Francisco [Li92] detectaron mediante la técnica LIF la formación del radical  $C_2$  en la disociación de la molécula bis-trifluorometil peróxido ( $CF_3OOCF_3$ ). Comprobaron que este radical se produce durante el tiempo de duración del pulso de  $CO_2$ , pero al no ser un producto primario de la descomposición del  $CF_3OOCF_3$  propusieron un mecanismo de DMFIR secundario sin la asistencia de colisiones, sino por absorciones sucesivas de fotones del pulso láser, como el responsable de la formación del  $C_2$ . Yu y colaboradores [Yu80] estudiaron, también con la técnica de LIF, la producción del  $C_2$  mediante la DMFIR de la molécula  $C_2H_3CN$ . Estos autores demostraron que la formación del  $C_2$  tiene lugar asimismo por ser un proceso secundario y no colisional. En el mismo artículo describen la disociación del  $CH_3OH$  para realizar un estudio comparado con los resultados obtenidos para  $C_2H_3CN$ . Encontraron que en este caso, solo detectaban  $C_2$  cuando la

disociación se realizaba a presiones superiores a 0.26 hPa obteniendo una dependencia de la intensidad de fluorescencia inducida en el  $C_2$  en función de la presión de  $CH_3OH$  en la célula de tercer orden, lo que implica que la producción de  $C_2$  en esta molécula es de origen colisional.

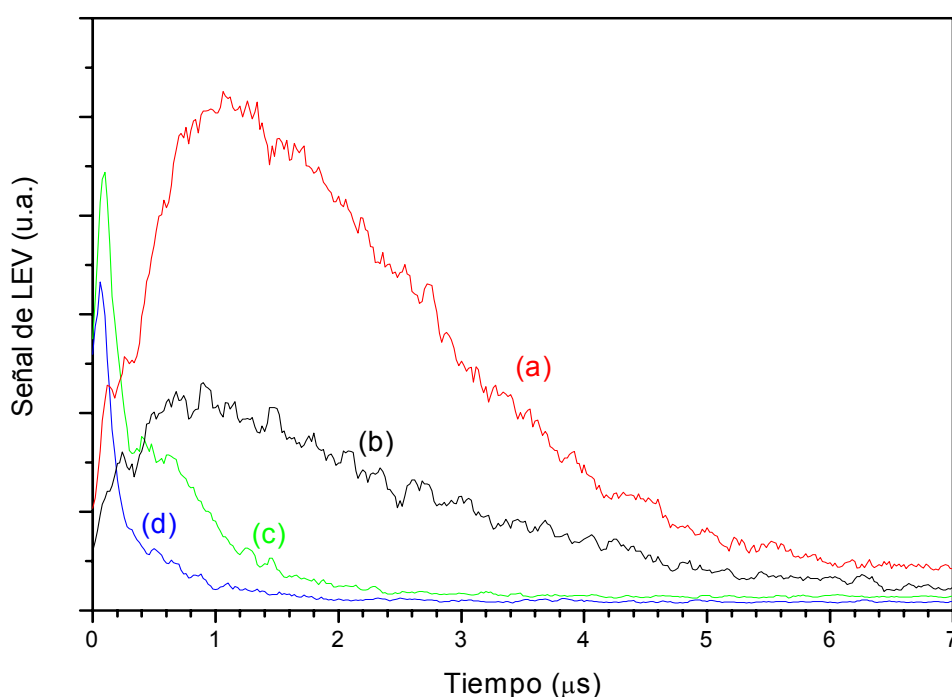
Señales de LEV con perfiles temporales con dos componentes similares a las que nosotros hemos observado se han descrito en la literatura en numerosas ocasiones [Roc74] [Amb74] [Pus95] [Pus97], sin embargo en todos estos el primer máximo a tiempos cortos aparece para valores pequeños de la presión de gas padre. Este máximo es interpretado como producido por la disociación unimolecular del gas de partida.

#### IV.1.5 INFLUENCIA DEL Ar EN LA PRODUCCIÓN DE $C_2(d^3\Pi_g)$ .

Como hemos explicado en el **apartado I.2.1** la adición de un gas inerte (buffer) en el proceso de DMFIR produce efectos colisionales, relacionados con los procesos de relajación rotacional y vibracional, que modifican los procesos de absorción–disociación. Cuando el proceso tiene lugar en moléculas relativamente pequeñas (4–8 átomos) con bajo rendimiento de la disociación, la relajación rotacional inducida por colisiones heterogéneas con un gas de relleno (*RHF*) produce un efecto mediante el cual las moléculas pueden absorber una cantidad mayor de energía y de esta manera sobrepasar el cuello de botella rovibracional, aumentando por tanto el rendimiento de la disociación. Sin embargo al mismo tiempo se produce una desactivación vibracional que se opone a la absorción de energía mediante la relajación de niveles vibracionales excitados. Para presiones pequeñas del gas buffer, esta desactivación es normalmente más lenta que la velocidad de bombeo por lo que resulta eficiente a tiempos más largos que los pulsos infrarrojos, sin embargo, si se añade una cantidad suficiente de gas de relleno, la relajación vibracional puede ocurrir en el tiempo del pulso, como es característico en moléculas altamente excitadas [Tar77], decreciendo el rendimiento de la disociación [Lus78]. Para estudiar estos efectos hemos llevado a cabo experimentos de DMFIR en una mezcla de BrV y Ar, variando la presión de Ar y manteniendo la concentración del BrV fija en dos presiones diferentes: 0.5 hPa y 0.16 hPa. En todos los casos hemos recogido la señal correspondiente a la transición (0,1) del  $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ .

Los perfiles temporales de las señales de LEV emitidas en la DMFIR del BrV en presencia de diferentes presiones de Ar se muestran en la **Figura IV.10** (0.5 hPa de BrV). Como se ve, la adición de Ar produce diversos efectos en el perfil temporal de la señal de LEV. Para 0.5 hPa de BrV puro la señal de LEV manifiesta un solo máximo a tiempos largos. La adición de Ar provoca, por una parte, que este máximo aumente considerablemente hasta una cierta presión (12 hPa) y posteriormente disminuya, desapareciendo prácticamente para presiones mayores de 50 hPa. Por otra parte, aparece un máximo a tiempos cortos para todas las presiones de Ar utilizadas en este trabajo, cuya intensidad aumenta con la presión de éste.

Para la presión de 0.16 hPa, que es inferior al umbral encontrado para la detección de LEV para BrV puro, pequeñas cantidades de Ar la hacen detectable. El comportamiento de la señal al añadir Ar a esta presión de BrV es semejante al reseñado anteriormente para 0.5 hPa de BrV. El máximo a tiempos cortos no aparece hasta que una cantidad considerable de Ar es añadida (> 40 hPa) mientras que el máximo a tiempos largos desaparece a partir de esta presión.



**Figura IV.10:** Perfiles temporales de LEV del  $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$  obtenidos en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV añadiendo diferentes concentraciones de Ar. (a) 0, (b) 4.5, (c) 40, y (d) 80 hPa de Ar.

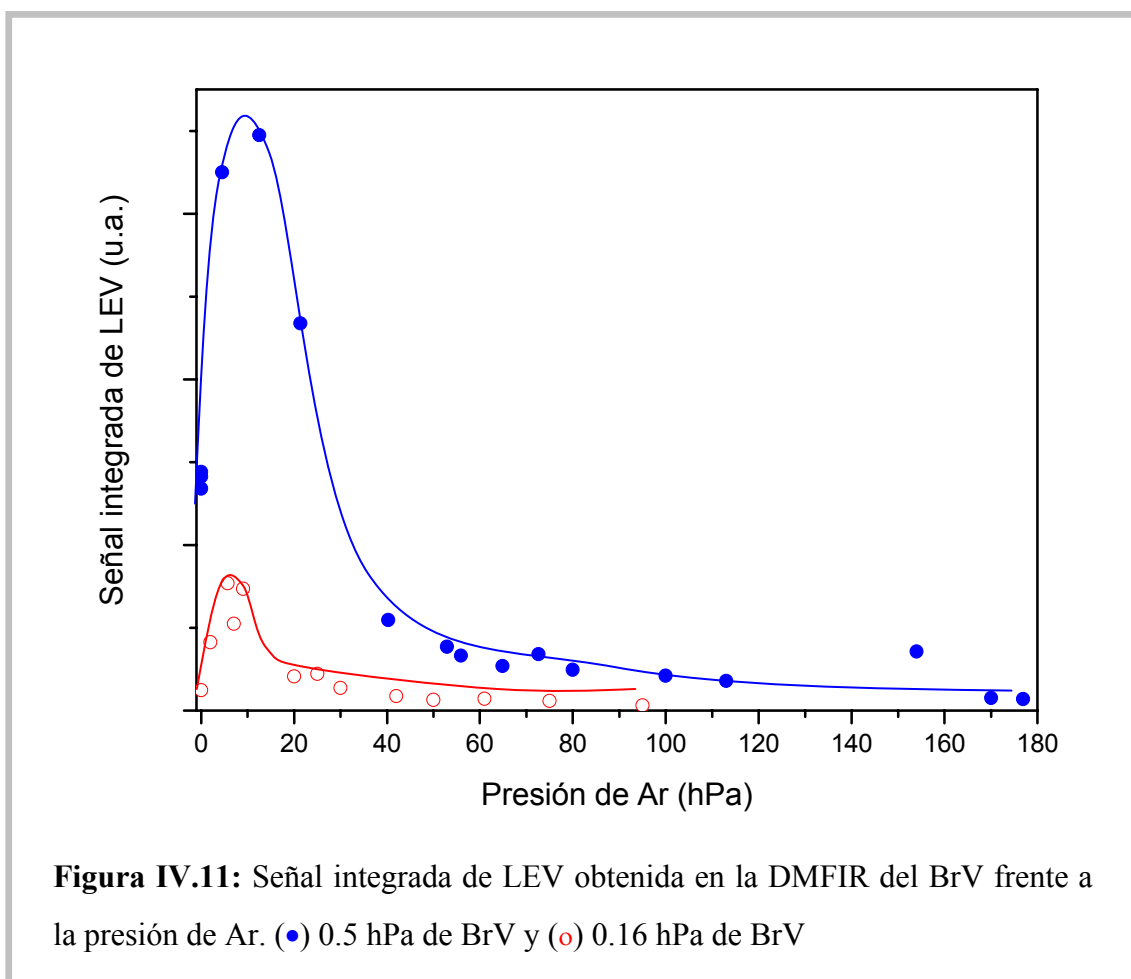


Para ambas presiones de BrV, la intensidad del máximo a tiempos largos disminuye con el aumento de la presión de Ar a partir de 12 hPa, sin embargo el tiempo al que aparece no varía, en contra de lo que ocurría en las experiencias de LEV con BrV puro. Esto evidencia que a partir de dicha presión de Ar existe un proceso de desactivación colisional debido al gas monoatómico y que dicho proceso es no cooperativo en la formación del  $C_2(d^3\Pi_g)$ . Como hemos indicado anteriormente este tipo de desactivación colisional, cuando tiene lugar, se produce en las moléculas altamente excitadas. Entre todas las especies presentes que intervienen en los procesos de formación del  $C_2(d^3\Pi_g)$  las únicas susceptibles de estar altamente excitadas son la propia molécula padre y el  $C_2H_2$ , por lo que la desaparición del segundo máximo no significa solamente la disminución en el rendimiento de la disociación de BrV; sino es consecuencia de una eficiente relajación vibracional del precursor excitado del  $C_2$  ( $C_2H_2$ ) inhibiendo su producción.

La variación de la luminiscencia integrada con la presión de Ar nos sirve para estudiar el comportamiento de los procesos colisionales que intervienen cuando un gas de relleno está presente. En la **Figura IV.11** hemos representado dicha variación para las dos concentraciones, 0.5 y 0.16 hPa, de BrV. Como se ve en la figura, para ambas presiones, existe un incremento en la intensidad hasta 12 hPa de Ar, seguido de un fuerte descenso para presiones superiores de Ar. El aumento de la señal con la presión de Ar, es decir de la cantidad de  $C_2$  formado, podría corresponder a un aumento de la disociación de BrV. La causa de este aumento ha sido descrita en diferentes trabajos de DMFIR por la existencia de un cuello de botella en el proceso de absorción en los niveles vibracionales bajos que se sobrepasa mediante un *RHF* que en nuestro caso, resulta dominante para presiones inferiores a 12 hPa. A presiones superiores a 12 hPa de Ar se produce una fuerte disminución del fragmento  $C_2$ . Esta fuerte disminución no puede ser explicada únicamente por la relajación colisional de las moléculas de BrV excitadas que se produce durante el pulso de  $CO_2$  y que no pueden completar su proceso de disociación. (esta afirmación será apoyada más adelante con los resultados obtenidos con las técnicas de LIF y LEIR). Sin embargo la fuerte disminución del fragmento  $C_2$  podría explicarse si a la relajación colisional de las moléculas de BrV excitadas se añade un efecto de relajación del acetileno excitado que suponemos que origina los fragmentos  $C_2$ . La posibilidad de una desactivación colisional del estado  $d^3\Pi_g$  del  $C_2$  ha sido

descartada debido a que, como veremos posteriormente (**Capítulo IV**), el Ar no es eficiente en la desactivación de dicho estado.

La contribución del Ar al aumento del rendimiento de la DMFIR del BrV muestra diferente eficiencia dependiendo de la presión inicial de BrV. Así un aumento relativo de dicho rendimiento en un factor de 6 y 2.5 se obtiene para presiones de 0.16 y 0.5 hPa de BrV, respectivamente. Este efecto podría explicarse considerando que, a altas presiones de BrV, las colisiones homogéneas ayudan a vencer el cuello de botella vibracional, decreciendo el número de moléculas de BrV excitadas capaces de interactuar con el Ar, resultando un decrecimiento del efecto *RHF*. De hecho hemos visto que para una presión inicial de BrV de 4.25 hPa para cualquier concentración de Ar añadida se produce un decrecimiento en la señal de LEV, es decir, para esta presión no se produce efecto de RHF.

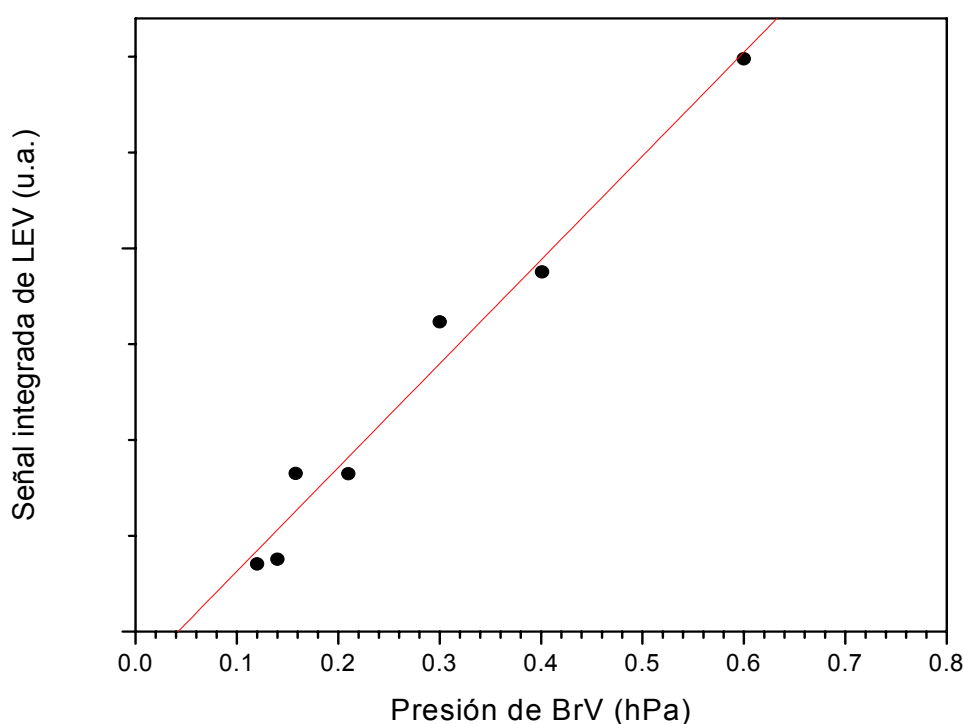


En la bibliografía encontramos bastantes ejemplos del aumento de la DMFIR producida por el efecto de *RHF*. El estudio de emisión infrarroja del HF [Qui78a] que

resulta de la DMFIR de  $C_2H_3F$  muestra que la adición de diferentes gases inertes (Ar,  $N_2$ , Xe, He,  $H_2$ ) produce un aumento en la emisión IR debida a moléculas de HF formadas con excitación vibracional. Este aumento es máximo para la adición de 13.3 hPa de Ar, siendo más de tres veces el valor de la señal de luminiscencia IR para la disociación de  $C_2H_3F$  puro. Para presiones mayores de buffer se produce un lento decrecimiento de la señal de LEIR. El aumento fue atribuido a la contribución del *RHF* en la disociación de la molécula padre.

Avatkov y colaboradores [Ava77] informaron que la adición de gases inertes aumenta la luminiscencia visible que tiene su origen en el radical  $C_2$  en ausencia de colisiones, a partir de la DMFIR del  $C_2H_4$ . Los autores atribuyen también este aumento a los procesos de *RHF*. Sin embargo aunque el efecto de *RHF* es bastante general para moléculas relativamente pequeñas (4–8) átomos su efecto en el rendimiento de la disociación puede ser contrario al señalado anteriormente. En la DMFIR del CIV Lussier y Steinfeld [Lus78] estudian la variación de la energía absorbida y el rendimiento de la disociación en función de la presión de la molécula padre y de la de un gas de relleno (He). Los autores encuentran que aunque la energía depositada en las moléculas de CIV es mayor cuando se añade He que cuando se realiza la irradiación sin gas de relleno, el rendimiento de la disociación disminuye drásticamente al añadir pequeñas cantidades de He. Así la adición de menos de 1.33 hPa de He a 1.33 hPa de CIV produce una reducción de un 50 % en el rendimiento de la reacción. Los autores explican este efecto considerando que para el gas puro, las colisiones homogéneas producen una redistribución de la energía mediante transferencias V–V, permitiendo que el rendimiento de la disociación aumente con la presión de gas padre. En este caso la desactivación V–T producida por colisiones homogéneas de los niveles vibracionales bajos, que requiere más de 1000 colisiones, no actúa en el tiempo de la reacción y por consiguiente un enfriamiento del conjunto de moléculas excitadas no tiene lugar. Sin embargo, la adición de un gas de relleno (He) produce, en el tiempo del pulso, una relajación V–T muy eficiente de los niveles vibracionales altamente excitados enfriándolos hasta el nivel fundamental permitiendo que puedan absorber nuevamente con lo que las moléculas desarrollarían un ciclo de excitación-relajación- excitación sin llegar al nivel de disociación.

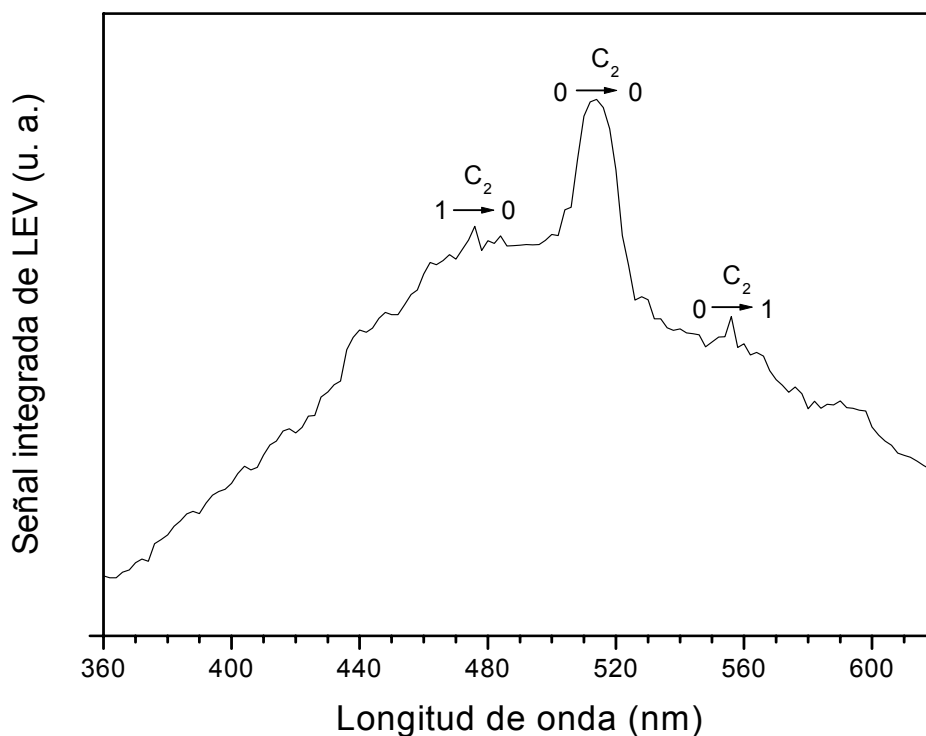
Hemos irradiado diferentes presiones de BrV, en el intervalo 0.12–0.8 hPa, añadiendo una presión fija de 20 hPa de Ar con pulsos de CO<sub>2</sub> con cola. Los resultados se muestran en la **Figura IV.12**. El efecto del *RHF* producido por la presencia de Ar hace que disminuya el umbral al que aparece la señal de LEV a 0.04 hPa. Así mismo hemos encontrado que el máximo a tiempos cortos aparece a presiones de BrV de 0.2 hPa, mientras que, recordemos, que para el caso de BrV puro era 1.3 hPa. Por otra parte, el tiempo al cual aparece el máximo a tiempos cortos es siempre 60 ns después que en el caso del BrV puro (140 ns después del pico del pulso láser de CO<sub>2</sub>). Este aumento en el tiempo mínimo necesario para que se alcance el máximo inicial en la producción del C<sub>2</sub> en presencia de Ar podría estar relacionado con el tiempo necesario para que el efecto *RHF* tenga lugar.



**Figura IV.12:** Señal integrada de LEV obtenida en la DMFIR de 20 hPa de Ar fija frente a la presión de BrV.

#### IV.1.6 ESPECTRO DE EMISIÓN EN PRESENCIA DE Ar.

El espectro de emisión de la LEV del BrV en presencia de Ar se presenta en la **Figura IV.13**. Este espectro presenta las mismas características que el espectro de emisión del BrV puro, es decir, un fondo ancho que domina el espectro sobre el que se puede apreciar algunas bandas. Estas bandas corresponden al sistema de Swan del  $C_2$ , presentando la banda correspondiente a la transición (0,0) bien definida. Las transiciones (1,0) y (0,1) aparecen mucho más débiles que en el espectro realizado con BrV puro y además la transición (2,0) no aparece. Esto indica que, al añadir Ar, el  $C_2$  excitado electrónicamente se produce con menor excitación vibracional que en el caso de BrV puro. Sin embargo, la temperatura correspondiente al fondo es de 3500 K al igual que en ausencia de Ar.



**Figura IV.13:** Espectro de emisión de LEV obtenido en la DMFIR de la mezcla de 4.25 hPa de BrV + 30 hPa de Ar.

El hecho de que obtengamos menos energía vibracional en el estado electrónico del fragmento  $C_2$  se puede explicar de la siguiente forma: puesto que el espectro está

obtenido con una presión de 4.25 hPa de BrV y 30 hPa de Ar nos encontramos en la parte de la curva de LEV frente a la presión en la que existe un fuerte decrecimiento en la formación del  $C_2$  (**Figura IV.11**). Una de las causas que explicaban este decrecimiento era la relajación vibracional del acetileno excitado a niveles vibracionales no resonantes con el láser IR. Podría existir además una relajación a niveles intermedios desde los que fuera posible la absorción de radiación y la formación de fragmentos  $C_2$  excitados electrónicamente con menos energía vibracional.

## RESUMEN.

Hemos estudiado la DMFIR del BrV en tiempo real. Mediante análisis de luminiscencia visible producida de forma espontánea hemos estudiado las especies  $C_2(d^3\Pi_u)$  y  $CH(A^2\Delta)$  formadas en el proceso de disociación. Hemos establecido que la disociación del BrV tiene lugar a través de un proceso no colisional y los fotofragmentos  $C_2$  y CH son formados en un proceso colisional en presencia del pulso láser infrarrojo a través de un precursor previamente producido, probablemente el  $C_2H_2$  excitado vibracionalmente.

Hemos asignado el fondo continuo que se observa en nuestro espectro de emisión como proveniente de partículas sólidas de varios átomos de carbono que se forman calientes, emitiendo según la ley de Planck a una temperatura de  $3500 \pm 200K$ .

Hemos mostrado que la presencia de hasta 12 hPa de Ar aumenta el rendimiento de la disociación mediante el efecto de rellenado de huecos rotacionales (*RHF*, *Rotational hole filling*). A partir de esta concentración del gas buffer, la formación del  $C_2$  excitado electrónicamente se desactiva.

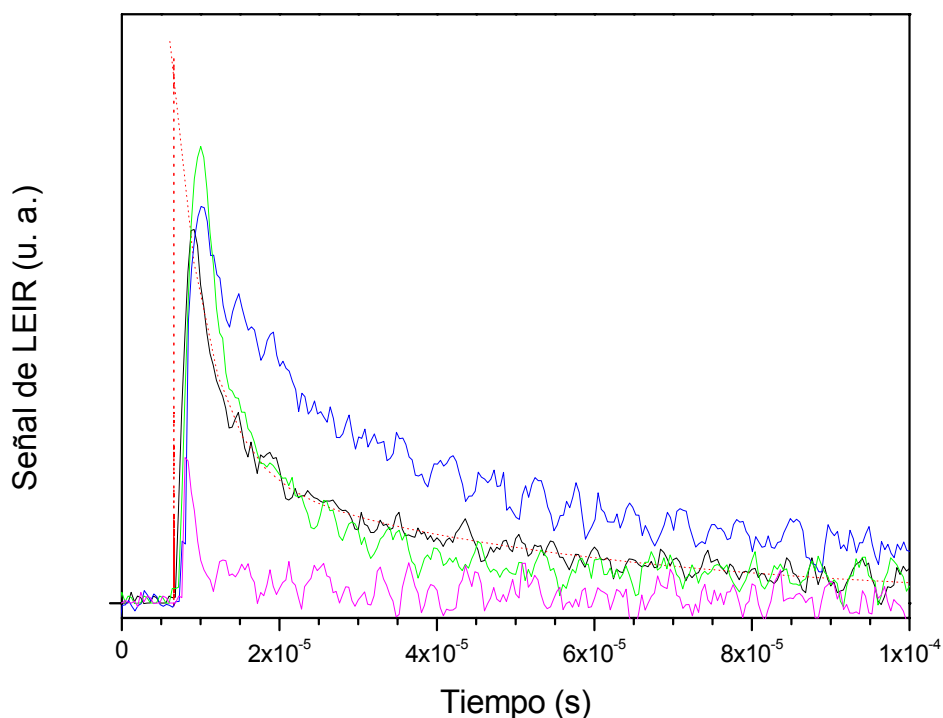
## IV.2 LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA.

En el capítulo anterior hemos estudiado la DMFIR del BrV mediante análisis de LEV. Hemos demostrado así que en el proceso de disociación se forman los fragmentos  $C_2$  y CH (que se confirmará en el estudio mediante LIF), ambos con un alto contenido de energía vibracional e incluso excitados electrónicamente. Además, hemos establecido que estos fragmentos se forman por un proceso colisional asistido por el campo láser en un precursor formado previamente que es probablemente el  $C_2H_2$ . Tenemos también alguna prueba de que este precursor se forma a partir de la disociación unimolecular del BrV

Para profundizar en el conocimiento de la DMFIR del BrV, así como sustentar el carácter no colisional de la disociación primaria del BrV, en este capítulo, se presenta el estudio con resolución temporal de la emisión IR producida en la DMFIR del BrV en diferentes condiciones experimentales (presión, fluencia, presencia de Ar). Hemos comprobado la formación de HBr excitado vibracionalmente,  $HBr^*$ , cuya dependencia con la concentración inicial de BrV muestra el carácter unimolecular de la disociación primaria del BrV, así como el  $BrV^*$  que pone de manifiesto la excitación vibracional inicial de la molécula padre. A presiones elevadas, hemos comprobado la formación de  $C_2H_2^*$  de origen colisional.

### IV.2.1 PERFILES TEMPORALES DE LA LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA.

En la **Figura IV.14** presentamos señales típicas de LEIR emitidas en la DMFIR del BrV. Para obtenerlas hemos empleado filtros interferenciales centrados a diferentes longitudes de onda en la región espectral del infrarrojo junto con un detector de InSb, como hemos descrito en el **apartado II.3.2**. Recordamos que la emisión originada por desexcitación de la especie  $HBr^*$  se filtra a 3757 nm, la originada por desexcitación de la molécula padre excitada vibracionalmente  $BrV^*$  a 3341 nm, y la correspondiente a la especie  $C_2H_2^*$  a 3017 nm. También hemos representado una señal recogida sin filtro. Estas señales han sido obtenidas induciendo la disociación del BrV mediante pulso largo y pulso corto. La señal obtenida con el filtro de  $HBr^*$  empleando pulso corto también se presenta en la **Figura IV.14**.



**Figura IV.14:** Perfiles temporales de las señales de LEIR emitidas en la DMFIR del BrV: (—)  $\text{HBr}^*$  o  $\text{BrV}^*$ , (—)  $\text{C}_2\text{H}_2^*$ , (—) Señal sin filtrar, todas ellas obtenidas con pulso largo; (—)  $\text{HBr}^*$  obtenida con pulso corto; y (....) ajuste biexponencial extrapolado.

El decaimiento de las señales filtradas a 3757 y 3341 nm pudo ser razonablemente bien ajustado a una función exponencial doble más fondo de la forma:

$$y = y_0 + A_1 e^{-\frac{(t-t_0)}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{(t-t_0)}{t_2}} \quad [\text{IV-10}]$$

dando lugar, en ambos casos, a una componente de decaimiento rápida con un tiempo de vida de 1–6  $\mu\text{s}$  y a una segunda componente más lenta con un tiempo de vida de aproximadamente 30–100  $\mu\text{s}$ . La señal obtenida empleando el filtro centrado a 3017 nm ( $\text{C}_2\text{H}_2^*$ ) es bastante mas ancha y su ajuste a dos exponenciales bastante dudoso, siendo más fiable el obtenido ajustando a una única exponencial. Debido a la respuesta temporal del detector de infrarrojos, la intensidad a  $t = 0$  no pudo ser observada



directamente, sino que tuvo que ser obtenida por extrapolación de la función biexponencial, e integrando la señal extrapolada obtenemos la intensidad. En cuanto a la señal sin filtrar, que representa la suma de todas las emisiones y es lógicamente mucho mas intensa, se ajusta también a dos exponenciales más fondo (ver la función [IV-10]).

Las componentes rápida y lenta obtenidas a partir del ajuste de las señales de fluorescencia infrarroja a la función exponencial doble, han sido interpretadas como velocidades de relajación intermoleculares V-V y V-R / T de la molécula padre y / o de los fotofragmentos producidos en los procesos de DMFIR [Kum93]. Además, hay que tener en cuenta que en los procesos de DMFIR la formación de las especies excitadas no es instantánea sino que dura, por lo menos, el tiempo que dura el pulso láser y por tanto, en la interpretación del significado de las dos componentes es necesario considerar los diferentes procesos de formación de las especies excitadas que dan lugar a la emisión IR en su desexcitación [Ish83]. Recordamos que en el **capítulo I (apartado I.1)**, hemos indicado que los procesos que tienen lugar únicamente durante el tiempo del pulso IR son: excitación y disociación directa de la molécula padre a) y excitación y disociación de especies vibracionalmente excitadas b). Los procesos que pueden tener lugar durante el pulso y una vez transcurrido éste son: excitación y disociación vía transferencia V-V de energía entre moléculas excitadas de forma moderada c) y procesos térmicos d). Nosotros hemos comprobado que la forma temporal de la señal de fluorescencia IR que hemos detectado sigue el perfil del pulso láser, tanto en el caso de pulso largo como el corto y, por tanto, interpretamos que la emisión IR se genera por la desexcitación de las especies formadas a lo largo de todo el pulso IR y, ocasionalmente, después de él. Las componentes rápidas de la señales detectadas usando los filtros interferenciales centrados a 3757 y 3341 nm las asignamos a las velocidades de relajación intermolecular V-V de las especies  $\text{HBr}^*$  y  $\text{BrV}^*$  producidas por la DMFIR del BrV a partir de los procesos a) y b). Las componentes lentas de estas señales estarán originadas fundamentalmente a partir de los procesos c) y d) y su origen puede ser debido a las velocidades de relajación V-T, más la contribución de los procesos de difusión y enfriamiento. Además, en el proceso de DMFIR del BrV se produce otra especie el  $\text{C}_2\text{H}_2$  detectado mediante las señales filtradas a 3017 nm. La forma temporal de estas señales, que son más anchas, así como su ajuste a una única exponencial sugieren que esta especie se forma únicamente a partir de los procesos c) y d).

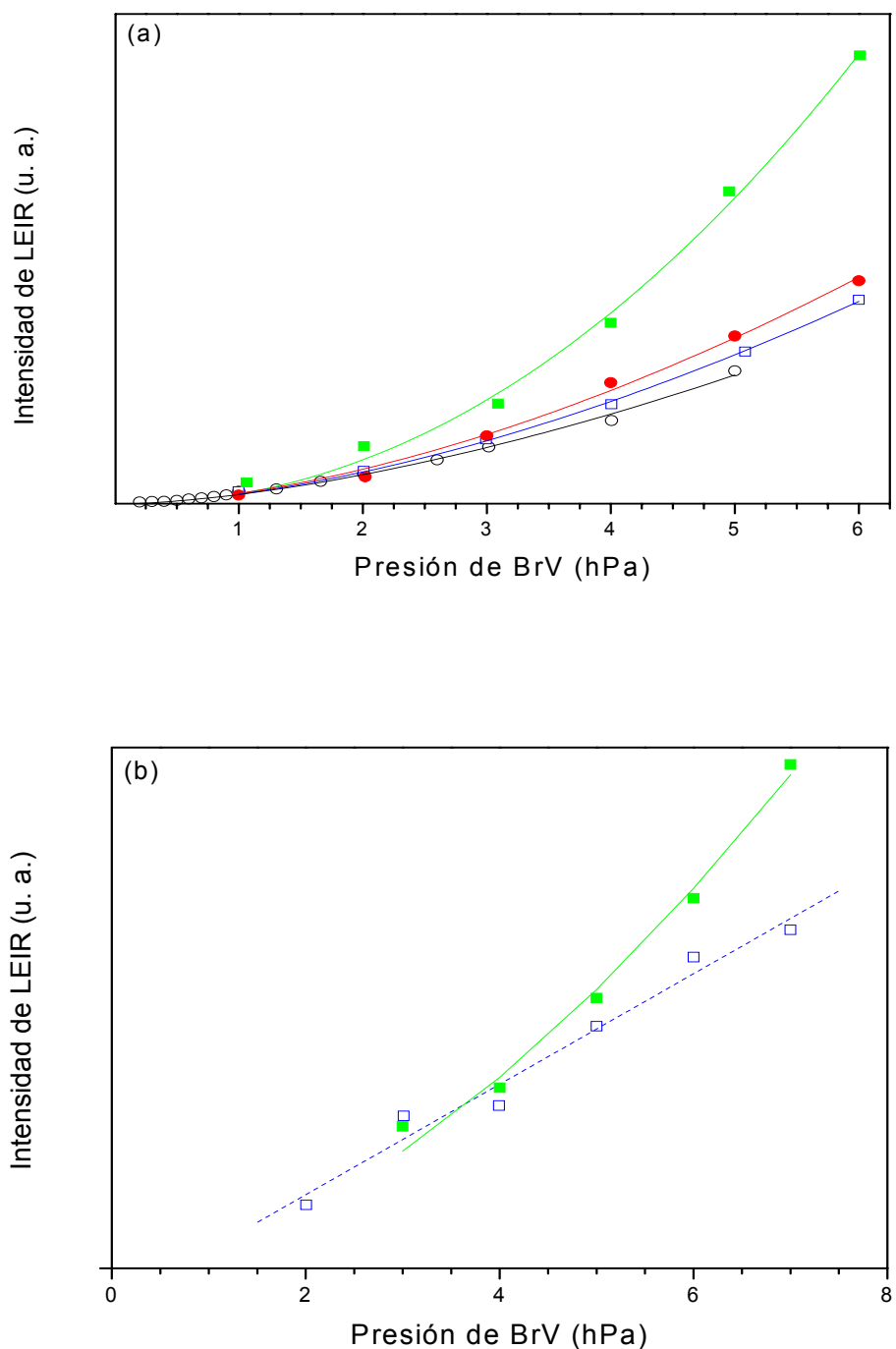
En la DMFIR del FV y CIV, que siguen el mismo patrón de disociación que el BrV, se detectó la señal de LEIR correspondientes al  $\text{HF}^*$  y  $\text{HCl}^*$  [Qui78a], sin embargo en ninguno de los casos se detectó la correspondiente al  $\text{C}_2\text{H}_2^*$ . En un trabajo posterior de DMFIR de la primera de las moléculas (FV) parcialmente deuterada [Cab85] sí fue posible la detección de una señal IR que fue asignada al  $\text{C}_2\text{H}_2^*$ . Para asegurar nuestra asignación de la emisión detectada con el filtro a 3017 nm como originada por el  $\text{C}_2\text{H}_2^*$  hemos situado una célula llena con 600 hPa de  $\text{C}_2\text{H}_2$  entre la ventana de observación de la célula de disociación y el detector de InSb equipado con el citado filtro. Esta célula o filtro frío [Jal83] [Kum92] [Kum93] [Car06] absorberá la emisión correspondiente a la primera transición vibracional del  $\text{C}_2\text{H}_2^*$  disminuyendo, por tanto la intensidad de la emisión IR detectada. Hemos llevado a cabo esta experiencia varias veces y de forma cuidadosa, para que los posibles cambios de posición al pasar de la configuración filtro frío–vacío a filtro frío–lleno introduzcan el menor error posible. Hemos obtenido una disminución en la intensidad IR detectada de aproximadamente 10–14 % cuando el filtro frío lleno está presente, confirmando la asignación realizada.

#### IV.2.2 DEPENDENCIA DE LA LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA CON LA PRESIÓN.

En la **Figura IV.15(a)** representamos la intensidad de la emisión IR, obtenida tanto para los diferentes filtros como para la señal sin filtrar, en función de la concentración inicial de BrV. En la irradiación se empleó pulso largo. Para una mejor comparación, las diferentes curvas fueron normalizadas a un mismo valor de intensidad, habiendo señalado en el pie de dicha figura el valor de la constante de normalización (K) de cada una de las curvas. Además, en todos los casos, las curvas pudieron ser ajustadas a funciones potenciales positivas de la forma  $I = cP^b$ ; el valor de la potencia b también se indica en el pie de la figura. Este valor es similar para todas las curvas, excepto en el caso de la obtenida para el  $\text{C}_2\text{H}_2^*$  que es sensiblemente mayor. La constante de normalización de la curva correspondiente al  $\text{C}_2\text{H}_2^*$  también es mayor que la relativa a las otras especies, como es de esperar de la menor anchura espectral del filtro utilizado para la detección del  $\text{C}_2\text{H}_2^*$ . Además, la constante de la curva obtenida sin filtro es más de un orden de magnitud menor que las obtenidas empleando el filtro para  $\text{HBr}^*$  o  $\text{BrV}^*$  indicando la posibilidad de emisión IR en otras regiones espectrales

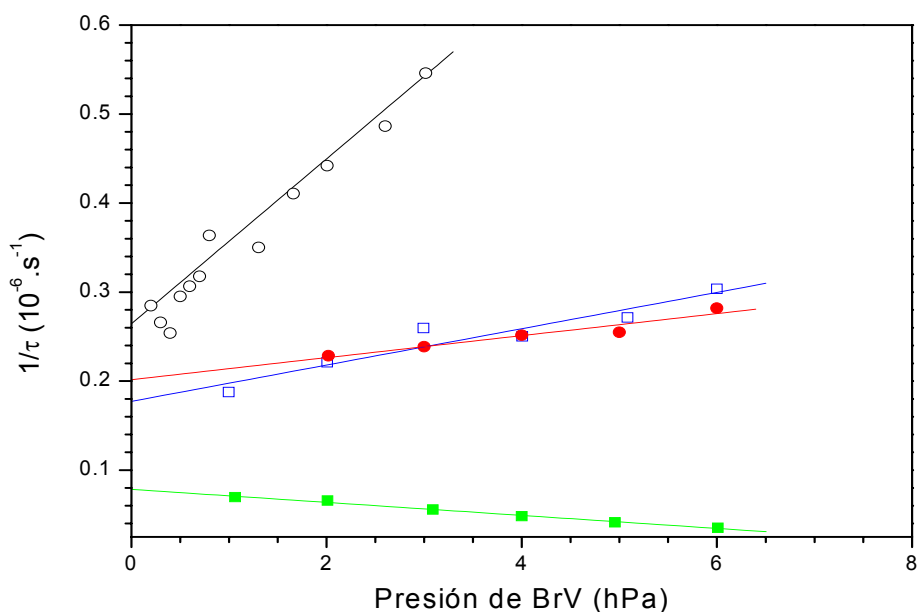
diferentes a las cubiertas por los filtros. En la **Figura IV.15(b)** presentamos las curvas obtenidas cuando la DMFIR del BrV se lleva a cabo con pulsos láser cortos en los que se ha eliminado casi completamente la cola. En este caso la dependencia obtenida para la curva obtenida con el filtro de HBr\* es aproximadamente lineal, mientras que para el filtro de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> esta dependencia continua siendo una potencia. En este último caso la señal obtenida es sumamente débil no pudiendo ser detectada sino a partir de 3 hPa de presión inicial de BrV.

El comportamiento no lineal de las curvas que representan la intensidad de fluorescencia IR en función de la concentración de gas padre cuando se emplean pulso largo para todos los filtros empleados y sin filtro, ponen de manifiesto que una buena parte de las especies que se desexcitan dando lugar a la emisión IR son de origen colisional, corroborando la formación de estas especies a partir de los procesos b) c) y d), incluso en el caso del BrV\*. Sin embargo, cuando se emplean pulsos cortos, esta dependencia en el caso del HBr\* se hace lineal, indicando que, en este caso, el proceso predominante es el a) o disociación unimolecular del BrV. En el caso del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>\* no se obtiene dependencia lineal tampoco usando pulsos cortos, lo que sugiere que para las presiones en las que ha sido posible detectar el acetileno excitado vibracionalmente éste sólo se forma con el concurso de colisiones.



**Figura IV.15:** (a) Intensidad, normalizada con un factor K, de la emisión de LEIR frente a la presión de BrV ajustada a una función potencial del tipo  $I=cP^b$ . ( $\circ$ ) señal total ( $K=0.2$ ;  $b=1.61$ ); ( $\square$ )  $\text{HBr}^*$  ( $K=2.6$ ;  $b=1.66$ ); ( $\bullet$ )  $\text{BrV}^*$  ( $K=3.3$ ;  $b=1.70$ ) y ( $\blacksquare$ )  $\text{C}_2\text{H}_2^*$  ( $K=17$ ;  $b=2.11$ ). (b) Intensidad de LEIR frente a la presión de BrV empleando pulso corto. ( $\square$ )  $\text{HBr}^*$  ( $K=1$ ,  $b=1$ ), ( $\blacksquare$ )  $\text{C}_2\text{H}_2^*$  ( $K=6$ ;  $b=1.69$ ).

Del ajuste de los perfiles temporales de las señales a una función biexponencial en el caso del empleo de los filtros para BrV\*, HBr\* o sin filtro, obtenemos la variación con la concentración inicial de molécula padre de las constantes de decaimiento rápida y lenta de las señales de luminiscencia IR producida en el proceso de disociación. En la **Figura IV.16** presentamos las curvas obtenidas para la constante de decaimiento de la componente rápida. Como hemos dicho más arriba la señal correspondiente a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>\* se ajusta a una función exponencial única. La constante de esta única componente exponencial de decaimiento se muestra también en la figura. Como puede verse en la figura, el comportamiento de las constantes de decaimiento de las señales detectadas con los filtros del BrV\* y HBr\* o sin filtros, es el esperado en un diagrama Stern–Volmer, que proporciona la constante de velocidad de apagamiento de una señal de emisión al aumentar la concentración del gas desactivador es decir las moléculas del BrV. En nuestro caso los valores de las constantes de velocidad de apagamiento obtenidas a partir de la **Figura IV.16** son:  $(0.84 \pm 0.013) \times 10^{-12} \text{ molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$  para el HBr\*;  $(5.09 \pm 0.8) \times 10^{-13} \text{ molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$  para el BrV\* y  $(3.95 \pm 0.25) \times 10^{-12} \text{ molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$  para la señal recogida sin filtro. En el caso de la señal recogida a través del filtro para el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>\* este comportamiento es opuesto, es decir los tiempos de vida de las señales detectados crecen cuando aumenta la concentración del BrV. Este comportamiento ha sido descrito en los procesos de la DMFIR a presiones altas del gas padre [Kar87]. Este hecho se explica como un efecto del mayor número de colisiones que tienen lugar a presiones elevadas, que aumentan el nivel de excitación y la fracción de moléculas excitadas. Las colisiones entre esta mayor población sobreexcitada da lugar a una nueva excitación durante y después del pulso láser que hace parecer más lentas las velocidades V–V y V–T.



**Figura IV.16:** Velocidades de decaimiento de la componente rápida de las señales de LEIR: (○) señal total; (□)  $\text{HBr}^*$  y (●)  $\text{BrV}^*$ . (■) Velocidad de decaimiento de la señal obtenida para el  $\text{C}_2\text{H}_2^*$ .

El valor encontrado para las constantes de relajación V-V del  $\text{HBr}^*$  con el BrV, es del mismo orden que el dado en la literatura para  $\text{HBr}$  ( $v = 1$ ) relajado por  $\text{CH}_4$  de  $3.50 \times 10^{-13} \text{ molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$  [Leo82]. En la DMFIR del  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$  se detectó emisión IR originada a partir del  $\text{HBr}^*$  [Pus95], aunque debido a la debilidad de la señal detectada no se pudieron obtener datos cinéticos. En un trabajo publicado recientemente, el grupo de Hancock [Car06] obtuvo una constante de desactivación del  $\text{HBr}(v = 1)$  con el BrV, obtenido en la disociación de esta molécula a 193 nm de  $1.77 \pm 0.42 \times 10^{-12} \text{ molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ . Este valor concuerda bastante con el obtenido por nosotros. Mas adelante hablaremos extensamente de este trabajo que se ha publicado recientemente.

No hemos podido encontrar en la literatura valores para la constante de relajación vibracional del  $\text{BrV}^*$ . A partir de la detección de la emisión IR producida en la DMFIR se han obtenido valores de desactivación colisional del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2^*-\text{CF}_2\text{Cl}_2$  [Kum89],  $\text{CF}_2\text{HCl}^*-\text{CF}_2\text{HCl}$  [Vat93] y  $\text{C}_4\text{H}_6^*-\text{BrV}$  [Car06] de  $8.53 \times 10^{-13}$ ,  $1.30 \times 10^{-12}$

molécula<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>. cm<sup>3</sup> y  $(3.9 \pm 0.5) \times 10^{-13}$  molécula<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>. cm<sup>3</sup> respectivamente. Estos valores son próximos al obtenido por nosotros para el BrV\*–BrV.

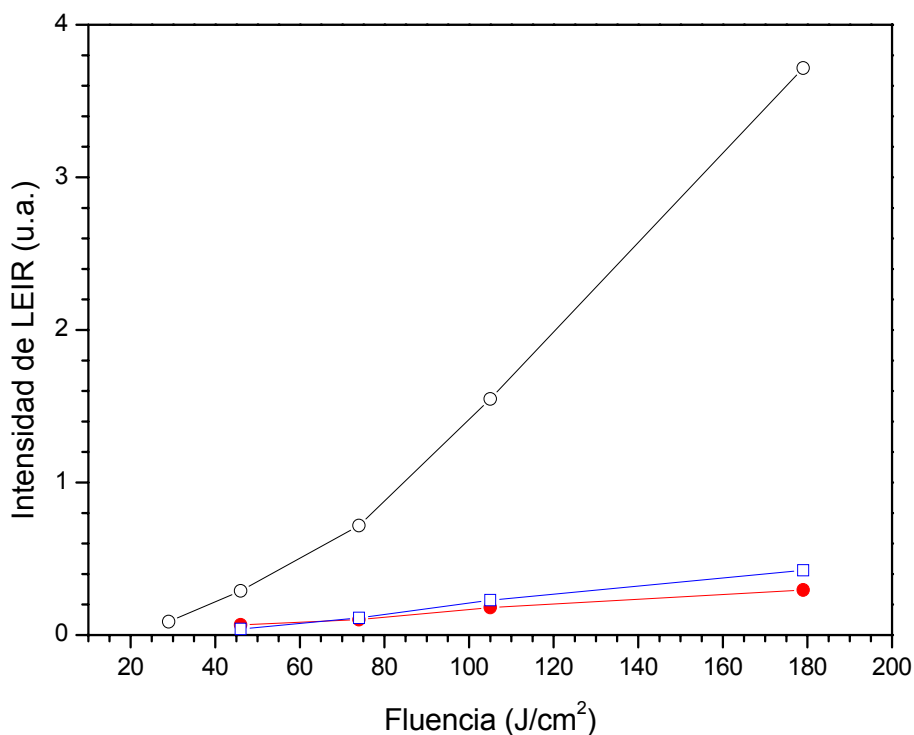
En el caso de la señal recogida sin filtro el valor de la constante de desactivación obtenido resulta casi un orden de magnitud mayor que el obtenido para el HBr\* y el BrV\*. Ello, unido a la mucho mayor intensidad que presenta la señal en este caso, no justificable por la pérdida que el uso del filtro implica, sugiere la contribución de una señal a una frecuencia diferente a las originadas por el HBr\*, BrV\* o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>\*, que la ausencia de filtro permite recoger. En la DMFIR del 1-cloro-1-fluoroetileno se detectó una emisión IR de vida corta que fue asignada a la fluorescencia generada por especies excitadas hasta el cuasicontinuo, esto es, por niveles altamente excitados de la molécula padre o de los fragmentos. Esta emisión fue detectada en el intervalo 3.1–4.1 μm y también por encima de 4 μm [Jal83]. Nosotros pensamos que la emisión intensa, observada sin filtro y de vida más corta que la observada con ninguno de ellos puede también generarse en nuestro caso a partir de niveles altamente excitados del BrV o de alguno de los productos de su disociación, HBr o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Esta hipótesis está de acuerdo con las curvas que dan la dependencia de la intensidad de fluorescencia IR obtenida al variar la fluencia del haz IR (**Figuras IV.17 y IV.18**), como veremos a continuación.

#### IV.2.3 DEPENDENCIA DE LA LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA CON LA FLUENCIA.

Hemos estudiado la variación de la intensidad de fluorescencia IR y de la velocidad de decaimiento producidas al irradiar 3 hPa de BrV empleando los filtros interferenciales para HBr\* y para BrV\* así como sin filtro, al cambiar la fluencia de irradiación en el intervalo comprendido entre 28 y 180 J/cm<sup>2</sup>, siendo ésta última la fluencia a la que se han realizado las demás experiencias de este trabajo. En los casos en que se usa filtro, para fluencias por debajo de 45 J/cm<sup>2</sup> no es posible detectar señal, mientras que cuando se detecta la señal sin filtro esta detección se produce para valores de la fluencia por encima de 28 J/cm<sup>2</sup>.

En la **Figura IV.17** se observa que la dependencia de la LEIR es aproximadamente lineal en las curvas obtenidas con filtro mientras que es proporcional

a  $F^{1.78}$  en el caso obtenido sin filtro, lo que sugiere que al aumentar la fluencia aumenta la contribución de la emisión IR originada en estados excitados por encima del  $v = 1$ , que son los detectados por los filtros. Se observa también en la **Figura IV.18** que al aumentar la fluencia crece la velocidad de decaimiento de la señal IR total, este hecho se interpreta como debido a la eficiente relajación que tiene lugar entre moléculas altamente excitadas vibracionalmente [Kum93] [McR90a]. Hancock y Heard [Han91] han mostrado mediante medidas de la LEIR del CFO y de LIF del radical  $CF_2$ , que al aumentar la fluencia, la emisión originada en los niveles vibracionales excitados aumenta respecto a la producida en el primer nivel vibracional.

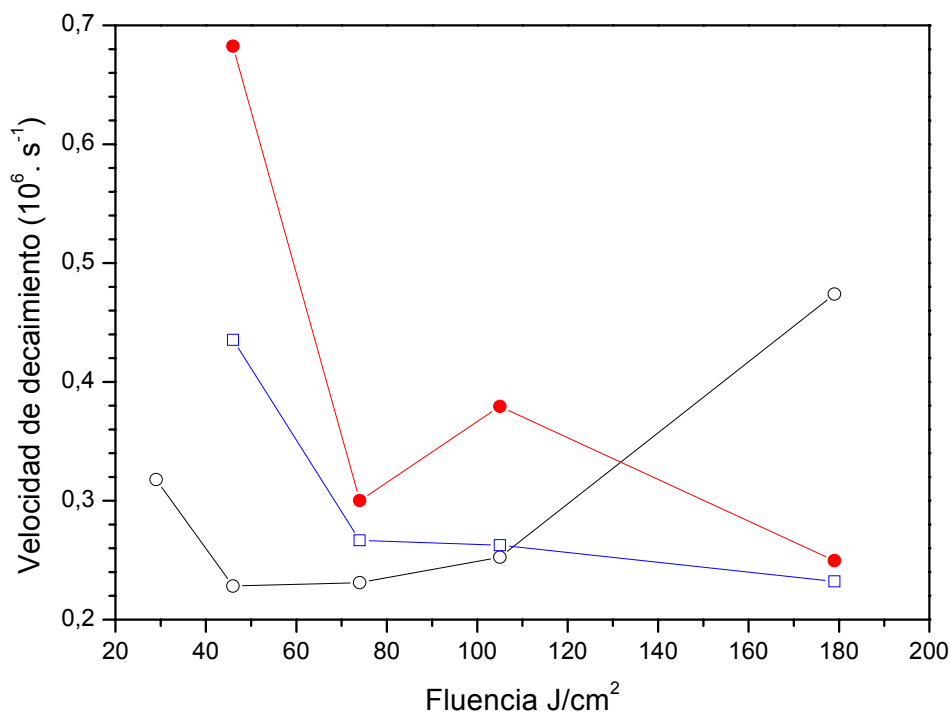


**Figura IV.17:** Dependencia de LEIR obtenida en la DMFIR del BrV con la fluencia del láser infrarrojo: (○) señal total; (□)  $HBr^*$  and (●)  $BrV^*$ .

Sarkar y sus colaboradores [Sar87] mediante la técnica de LEIR, estudiaron la emisión del  $DF^*$  en la región 3–4  $\mu m$ , producida en la DMFIR del  $CDF_3$  a fluencias altas. Los autores observaron una reducción considerable en la componente rápida. Este hecho se interpreta en base que a altas fluencias, el promedio de excitación crece y



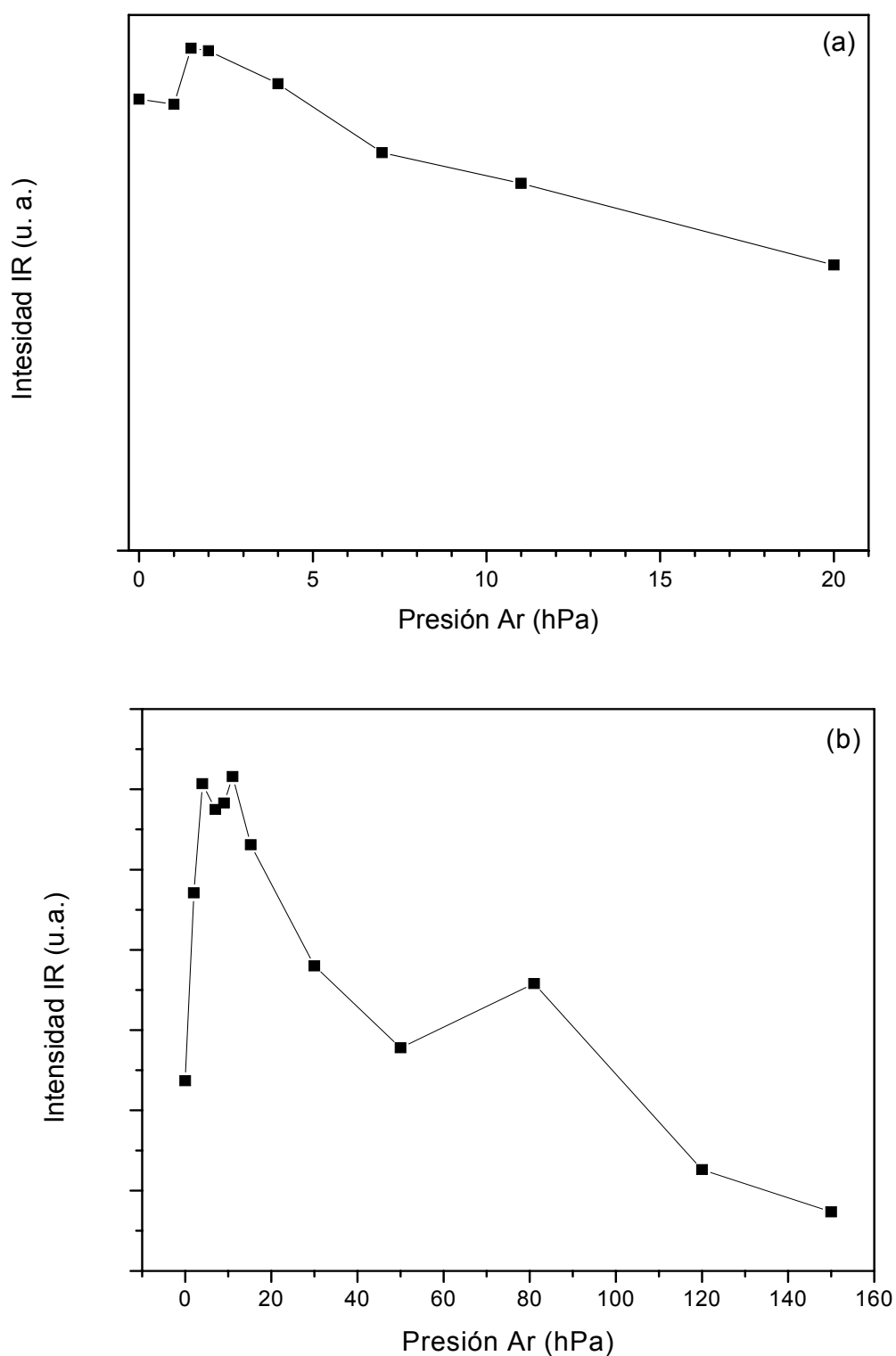
tiene lugar una mayor transferencia de energía entre las moléculas altamente excitadas de  $\text{CDF}_3^*$ .



**Figura IV.18:** Tiempo de vida de la componente rápida de la señal de LEIR obtenida en la disociación frente a la fluencia: ( $\circ$ ) señal total; ( $\square$ )  $\text{HBr}^*$  y ( $\bullet$ )  $\text{BrV}^*$ .

#### IV.2.4 EFECTO DE LAS COLISIONES CON Ar EN LA LUMINISCENCIA ESPONTÁNEA INFRARROJA.

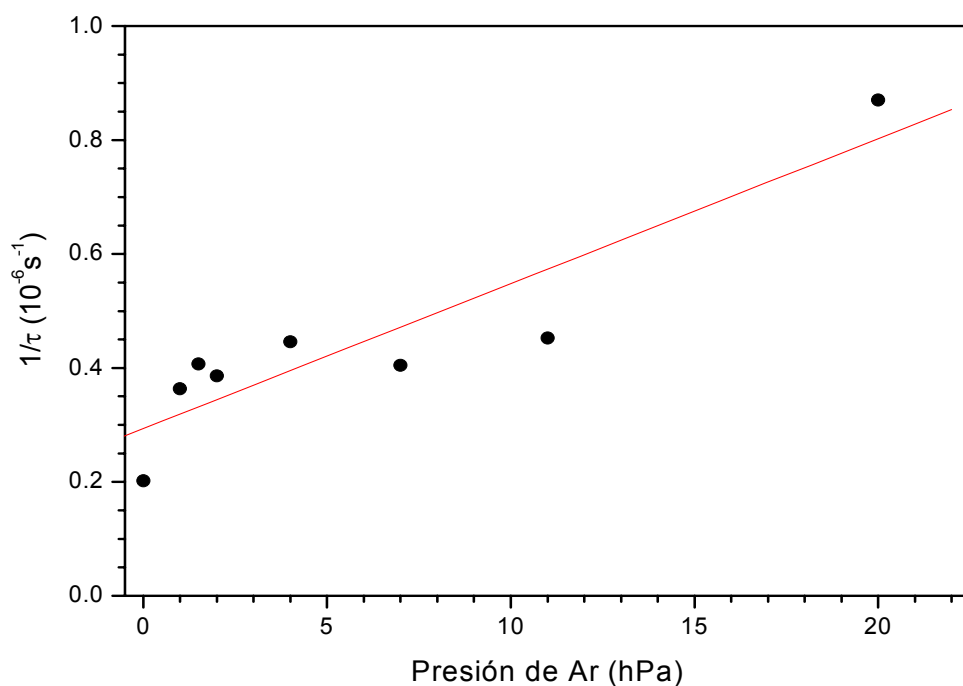
Hemos estudiado la variación de intensidad de LEIR producida al irradiar 2 o 0.5 hPa de BrV en presencia de diferentes cantidades de Ar para experiencias realizadas con el filtro para  $\text{HBr}^*$  o sin filtro, respectivamente. En ambos casos existe un aumento en la señal IR detectada para valores pequeños de la concentración de Ar, para disminuir cuando esta concentración sigue aumentando hasta que la señal detectada se hace muy débil. El valor de presión al que se alcanza el máximo es diferente en ambas experiencias siendo de  $\approx 2$  hPa de Ar para la señal de  $\text{HBr}^*$  y  $\approx 10$  hPa de Ar para la señal total. En la **Figura IV.19** damos los resultados obtenidos.



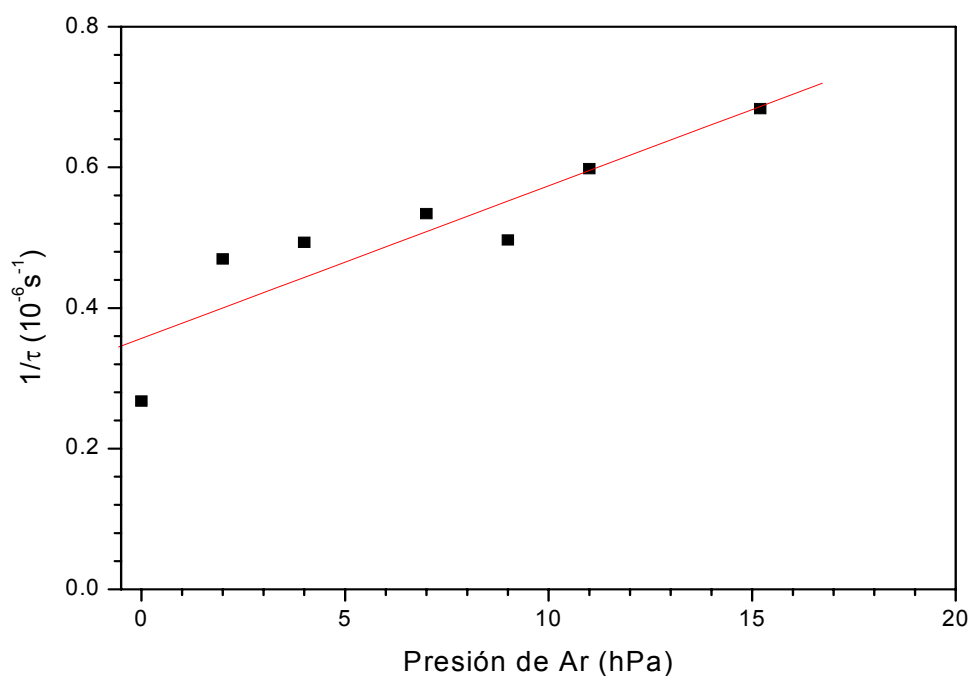
**Figura IV.19:** Intensidad de LEIR producida al irradiar 2 hPa de BrV en presencia de Ar. (a) filtro para HBr\*, (b) sin filtro.

Este comportamiento ha sido ya observado al analizar la intensidad de LEV (**apartado IV.1.4**) emitida por el radical  $C_2$  y ha sido explicado como un balance entre los procesos de *RHF* y desactivación colisional. Sin embargo, en este caso, para las mismas condiciones de concentración inicial de BrV y fluencia, el valor de presión de Ar al que se obtiene la intensidad máxima es menor, 2 hPa frente a 12 hPa, que obteníamos en el caso del  $C_2$ , siendo también menor el incremento máximo alcanzado (un factor 1.12 frente a 2.5). Por otra parte, la disminución del rendimiento que se observa después del máximo es mucho más rápida en el caso de la LEIR que en el de la LEV (un orden de magnitud). Como señalaremos en el estudio por LIF, nuestros resultados (**apartado IV.3.1.6**) junto con los de otros autores [Bau86] [Mar92], muestran que la emisión desde el estado electrónico excitado ( $d^3\Pi_g$ ,  $v'=0$ ) de donde procede la LEV no experimenta apagamiento con concentraciones de Ar mucho mayores que las utilizadas en este trabajo. Sin embargo, en el caso de la LEIR, los perfiles temporales de las señales obtenidas han podido ser también ajustados a funciones exponenciales, obteniendo a partir de las constantes de decaimiento rápidas obtenidas, las gráficas dadas en las **Figuras IV.20 y IV.21** para las experiencias con filtro para  $HBr^*$  y sin filtro, respectivamente. Hemos obtenido una constante de apagamiento de la emisión IR del  $HBr^*$  de  $1.05 \times 10^{-12} \text{ molécula}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , y  $8.93 \times 10^{-13} \text{ molécula}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  para la señal recogida sin filtro, lo que puede explicar las diferencias encontradas en ambas curvas correspondientes a las emisiones IR y de LEV al variar la concentración de Ar añadido. El valor encontrado para esta constante es mayor que el esperado según la literatura, incluso considerando el incremento que experimenta la desactivación del  $HBr^*$  formado a una temperatura de 2500 K (valor obtenido por nosotros para el  $C_2$  formado en la DMFIR del BrV). A esta temperatura se obtiene un valor de  $2.09 \times 10^{-15} \text{ molécula}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Sch88]. Esta estimación se hizo extrapolando los datos dados en el trabajo de Schwarz y Schramm [Sch88].

Sin embargo, a las concentraciones de gas monoatómico empleadas en este trabajo, y en geometría enfocada, donde en la zona de emisión de la LEIR la concentración de BrV, productos formados y Ar es altamente inhomogénea, es de esperar que la constante de apagamiento obtenida para  $HBr^*-Ar$  esté en gran medida magnificada por la más efectiva transferencia de energía entre el  $HBr^*$  y las diferentes especies moleculares [McR90a] [Kre01].



**Figura IV.20:** Velocidad de decaimiento de la componente rápida de la emisión de LEIR de  $\text{HBr}^*$  producida al irradiar 2 hPa de BrV en presencia de Ar.

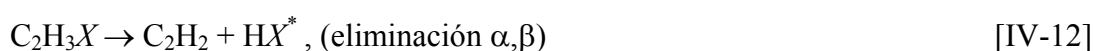
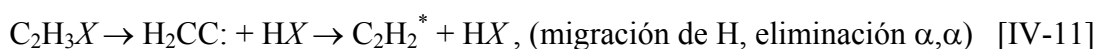


**Figura IV.21:** Velocidad de decaimiento de la componente rápida de la emisión de LEIR total (sin filtro) producida al irradiar 0.5 hPa de BrV en presencia de Ar.

En el **Capítulo IV**, hemos establecido que el  $C_2$  detectado en la DMFIR del BrV se forma colisionalmente a partir de un producto de disociación primario, probablemente el  $C_2H_2^*$ , formado unimolecularmente en el proceso de disociación. Sin embargo, los resultados obtenidos en este capítulo parecen contradecir esta interpretación. El comportamiento de las diferentes curvas que representan la intensidad del  $C_2H_2^*$  detectado, frente a los diferentes parámetros difiere del obtenido para el HBr, sugiriendo que aquel se forma colisionalmente.

En el **Capítulo III** hemos indicado que la DMFIR del BrV presenta un rendimiento de disociación bastante bajo de forma que es necesario emplear fluencias suficientemente elevadas. En nuestro caso hemos empleado la máxima fluencia dada por nuestro láser en la línea 10P(24) utilizando geometría enfocada. Además la emisión detectada a 3017 nm para el  $C_2H_2^*$ , por las características del filtro, es muy débil así que la única manera de poder detectar señal IR a esta longitud de onda ha sido aumentar la presión inicial del BrV por encima de 1 hPa, no habiéndola detectado a presiones por debajo de 1 hPa. Por debajo de esta presión la proporción de  $C_2H_2^*$  de origen unimolecular que se pudiera formar no alcanza nuestro límite de detección. Las colisiones que tienen lugar por encima de esta presión entre moléculas de BrV medianamente excitadas dan lugar a  $C_2H_2^*$ , cuyo origen colisional justifica el comportamiento encontrado (**Figura IV.15(b)**). Además, el perfil temporal de la señal de  $C_2H_2^*$  detectado a presiones de BrV por encima de 3 hPa, indica que el  $C_2H_2^*$  de origen unimolecular que se pueda formar a estas presiones es muy escaso.

Se ha demostrado que la DMFIR de los hidrocarburos halogenados ocurre habitualmente vía dehidrogenación directa [Lus77] [Lus78] [Rei79a] [Qui78a] [Qui78b] [Cab85]. En particular, la formación unimolecular del HX ( $X = F, Cl$ ) se demostró siguiendo la emisión de LEIR producida por las especies  $HX^*$  excitadas vibracionalmente. Podemos escribir siguiendo a Caballero [Cab85], que la descomposición de los etilenos halogenados mediante DMFIR ocurre a través de las reacciones:



La reacción [IV-11] es la eliminación ( $\alpha,\alpha$ ) vía 3-centros que da lugar al HX y vinilideno. Este se isomeriza rápidamente al acetileno excitado vibracionalmente con un exceso de energía vibracional mayor que  $40 \text{ kcal. mol}^{-1}$ , siendo este valor la diferencia entre la energía de formación del  $\text{C}_2\text{H}_2$  y el vinylidene [Wal95]. La reacción [IV-12] es la eliminación ( $\alpha,\beta$ ) vía 4-centros dando lugar a un exceso de energía en los haluros de hidrógeno.

En la disociación UV a 193 nm de estos compuestos, el proceso es similar al de la DMFIR debido a que el estado electrónico excitado que se alcanza mediante absorción UV sufre una conversión interna al estado electrónico fundamental. Esto deja a la molécula padre con un exceso de energía vibracional y la disociación, también progresa a través de las reacciones [IV-11] y [IV-12]. Sin embargo, hay en la literatura algunas discrepancias acerca de la energía vibracional contenida en los fragmentos producidos [Kat81] [Don82] [Don86] [Lin01] [Liu01].

La medida de cociente (3-centros/4-centros) entre los canales [IV-11] y [IV-12] depende del etileno halogenado padre y de la longitud de onda de disociación. Así, en la disociación UV a 193 nm del BrV [Liu01] la cantidad 3-centros/4-centros es mayor que 4, mientras que en la DMFIR del fluoruro de vinilo [Cab85] esta cantidad es menor que 0.5. En estos procesos se produce el  $\text{C}_2\text{H}_2$  con un alto contenido de energía vibracional en el primer caso, mientras la energía del HF es mayor en el segundo. Por otro lado, estudios teóricos [Abr95] del potencial del estado fundamental en el BrV muestra que el proceso de eliminación 3-centros tiene una barrera de transición mas baja que la eliminación vía canal 4-centros. Si como cabría esperar, la DMFIR del BrV se produce de forma análoga, el hecho de observar a presiones por encima de 3 hPa únicamente  $\text{C}_2\text{H}_2^*$  de origen colisional apunta hacia una preponderancia de los procesos a 3-centros en estas condiciones experimentales.

En un trabajo reciente publicado por el grupo de Hancock [Car06] mencionado anteriormente y, empleando la técnica FTIR con resolución temporal, los autores estudiaron la emisión IR producida en la fotólisis del BrV a 193 nm. El proceso de la emisión observada es consistente con la generación de tres fotofragmentos primarios  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$  y HBr. La emisión caracterizada a  $3294 \text{ cm}^{-1}$  y  $1342 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a los modos  $\nu_3$  y  $(\nu_4+\nu_5)$  del  $\text{C}_2\text{H}_2$  excitado vibracionalmente.

La emisión en la región  $2900\text{-}3300$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$  es debida a los cuatro modos del  $\text{C}_2\text{H}_3(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$  y la emisión estructurada en el rango  $2100\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a

las transiciones del HBr ( $\Delta v=-1$ ,  $v=1-7$ ) excitado vibracionalmente. La presencia del Ar, además de termalizar las moléculas de HBr excitadas rotacionalmente, produce una fuerte emisión centrada a  $2200\text{ cm}^{-1}$  que los autores asignan a las transiciones electrónicas del producto secundario  $\text{C}_2\text{H:A}(0, v, 1) \rightarrow \text{X}(0, v, 2)$ . En conclusión, este trabajo es consiente con los resultados obtenidos por nosotros para la constante de desactivación y está de acuerdo en que la formación del HBr procede predominantemente vía 3- centros cuando la DMIR se lleva a cabo de forma colisional.

## RESUMEN.

Hemos llevado acabo un estudio de emisión IR con resolución temporal, producida en la DMFIR del BrV en diferentes condiciones experimentales. Hemos demostrado la formación del  $\text{HBr}^*$  y, a partir de su dependencia de la presión inicial del BrV, el carácter unimolecular de los compuestos primarios producidos en proceso de la disociación. Hemos mostrado que la excitación vibracional inicial del BrV mediante la detección del  $\text{BrV}^*$  y, hemos sugerido que, cuando la disociación se lleva a cabo en condiciones colisionales, el canal predominante es vía 3-centros. A partir de las señales temporales de LEIR, hemos obtenido unas constantes de apagamiento de la emisión IR del  $\text{HBr}^*$  excitado vibracionalmente con el BrV puro y en presencia de Ar. Para valores altos de concentración inicial del padre, la formación colisional del  $\text{C}_2\text{H}_2$  esta demostrada.

### IV.3 FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER.

En este capítulo estudiaremos el fragmento  $C_2(a^3\Pi_u)$  resultante de la DMFIR del BrV empleando la técnica LIF. Para ello, inducimos la transición electrónica  $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ , y recogemos la emisión de fluorescencia del estado excitado, filtrando la transición (0,1). Estudiaremos también la influencia del Ar en la producción del  $C_2$  en el estado fundamental  $a^3\Pi_u$  y la evolución temporal de la densidad de población de este estado. Hemos estudiado también la cinética de la molécula  $C_2$  en su estado electrónico  $a^3\Pi_u$  en presencia del gas poliatómico difluoroclorometano como gas baño. Presentaremos el estudio del  $CH(X^2\Pi)$  mediante la misma técnica confirmando así, su formación como hemos indicado anteriormente en el estudio de la DMFIR del BrV mediante LEV. Se realiza además un estudio cualitativo de la evolución temporal del  $CH(X^2\Pi)$ . La formación del acetileno formado en la DMFIR del BrV se confirmó en diferentes experimentos, induciendo la transición electrónica  $\tilde{A}^1A_u \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  del  $C_2H_2$  mediante LIF, estudiando el espectro de dispersión en la DMFIR del cloroetenilsilano (CES) y excitando acetileno mediante un proceso de transferencia de energía.

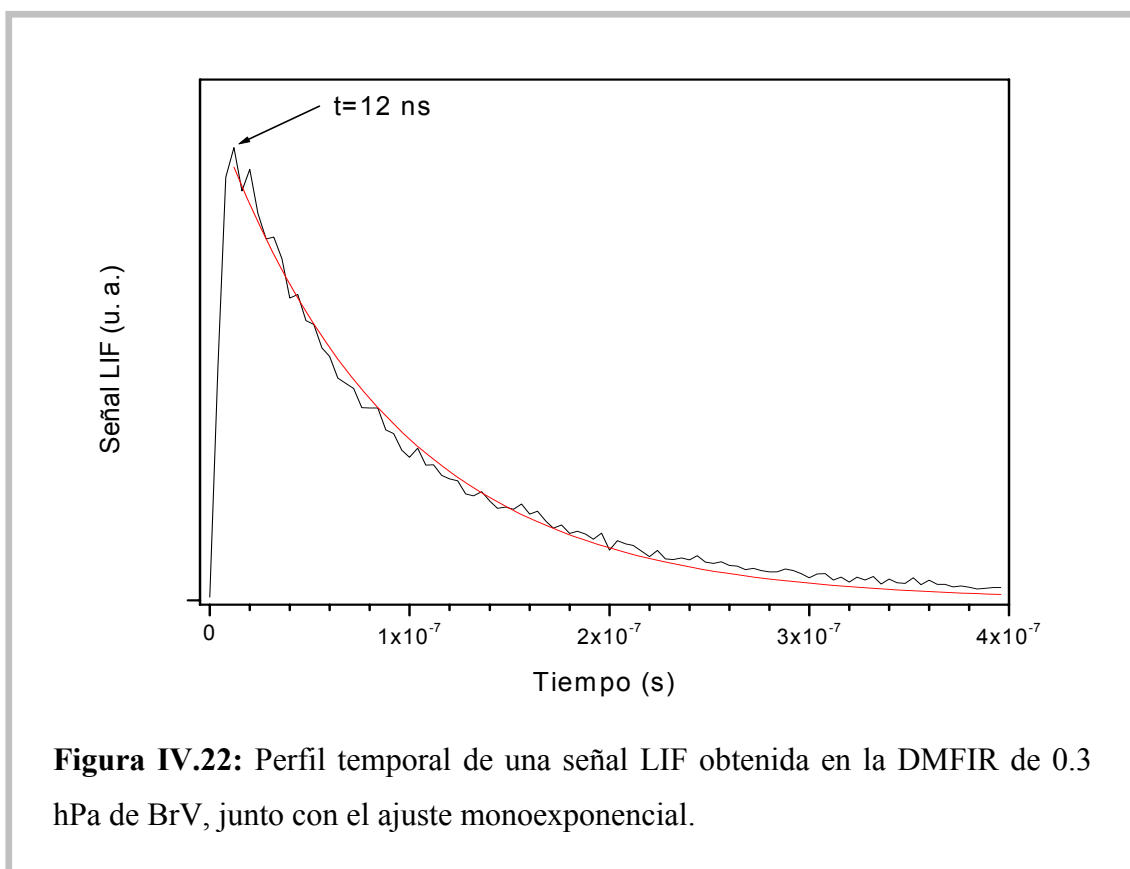
#### IV.3.1 ESTUDIO DEL $C_2(a^3\Pi_u)$ .

##### IV.3.1.1 PERFILES TEMPORALES DE LAS SEÑALES LIF.

La DMFIR del BrV da lugar, además del fragmento  $C_2$  en el estado excitado  $d^3\Pi_g$ , a la formación del mismo en el estado electrónico fundamental  $a^3\Pi_u$ . El estudio de la población de fragmentos formados en este estado se ha realizado mediante LIF. Hemos detectado señales de fluorescencia inducida en la región 436–520 nm. Sintonizando el láser de prueba a 516 nm, correspondiente a la transición (0,0) de la banda de Swan del  $C_2$  y filtrando la fluorescencia inducida a 560 nm, correspondiente a la transición (0,1), hemos obtenido señales de LIF como la que se muestra en la **Figura IV.22**. En este caso la presión de BrV fue de 0.3 hPa y el tiempo de retraso entre el láser de fotólisis y el láser de prueba de 800 ns. El perfil temporal de esta señal consiste en una subida muy abrupta que alcanza su máximo a 12 ns, seguido de un decaimiento mucho más suave que dura aproximadamente 400 ns. En todos los casos las caídas de



las señales de LIF obtenidas se pueden ajustar a una única función exponencial más un fondo como se muestra en la misma gráfica.

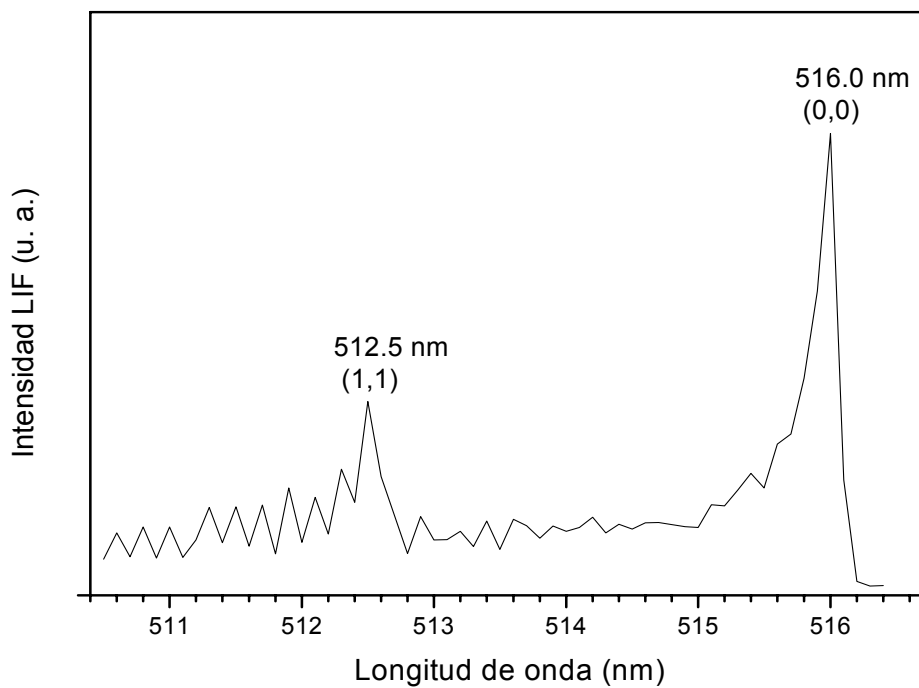


#### IV.3.1.2 ESPECTRO DE EXCITACIÓN. CÁLCULO DE LA TEMPERATURA VIBRACIONAL Y ROTACIONAL.

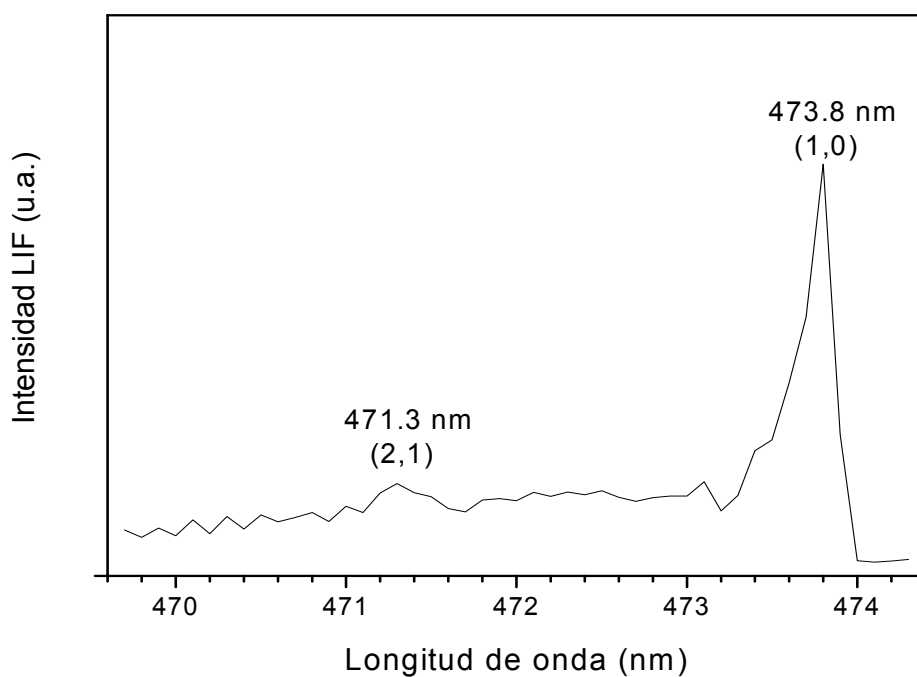
Mediante el uso del colorante adecuado a cada caso, hemos registrado espectros de excitación de LIF en tres diferentes zonas espectrales: 510–517 nm, 469–474 nm y 436–438 nm, empleando en el barrido de dichas zonas incrementos en el láser de excitación de 0.1 nm. La presión del BrV la hemos mantenido fija en 0.5 hPa, y el tiempo de retraso entre el láser de disociación y láser de prueba en 800 ns. La intensidad de la señal de LIF se ha obtenido integrando el perfil temporal de dicha señal como hemos explicado en el **apartado II.3.2 del capítulo II**.

Los espectros de excitación obtenidos se muestran en las **Figuras IV.23a, IV.23b y IV.23c**. Estos espectros fueron asignados a diferentes bandas de la transición  $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$  de la molécula  $C_2$ , también denominadas bandas de Swan. En la **Tabla**

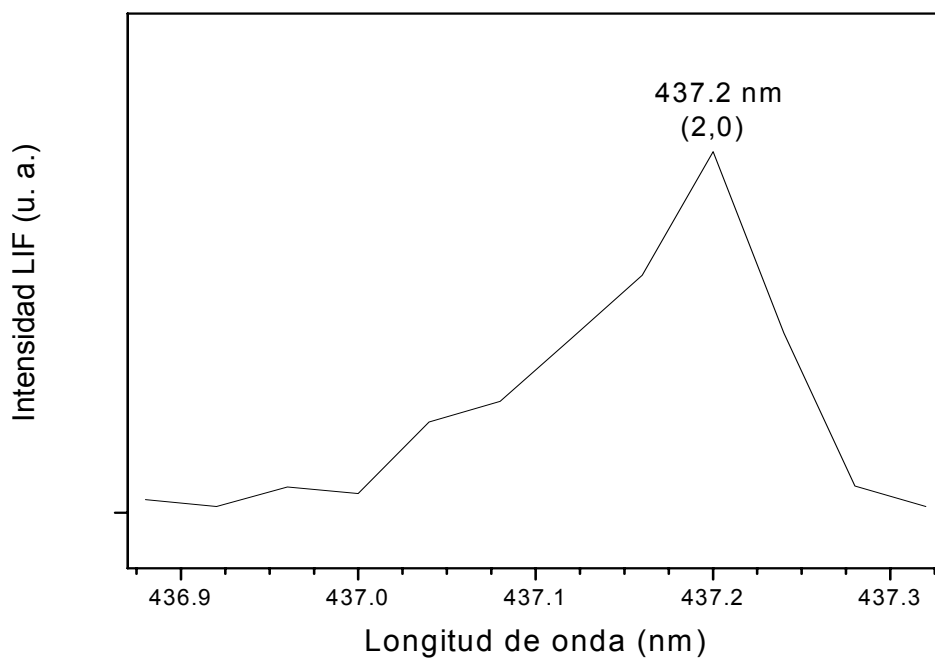
**IV.2** aparecen detalladamente las asignaciones de las diferentes transiciones obtenidas junto con sus intensidades relativas.



**Figura IV.23a:** Espectro de excitación de LIF de las bandas de Swan del  $C_2$ , originadas en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV puro.



**Figura IV.23b:** Espectro de excitación de las bandas de Swan del  $C_2$ , originadas en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV puro.



**Figura IV.23c:** Espectro de excitación de LIF de las bandas de Swan del  $C_2$ , originadas en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV puro.

**Tabla IV.2:** Asignación de las diferentes transiciones vibracionales del espectro de excitación del  $C_2(d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u)$ .

Transición $v' \leftarrow v$	Secuencia vibracional	Longitud de onda (nm)	Intensidad relativa
2 $\leftarrow$ 0	$\Delta v=2$	437.2	0.53
1 $\leftarrow$ 0	$\Delta v=1$	473.8	2.10
2 $\leftarrow$ 1	$\Delta v=1$	471.3	0.50
0 $\leftarrow$ 0	$\Delta v=0$	516.0	3.56
1 $\leftarrow$ 1	$\Delta v=0$	512.5	1.50

De estos espectros y sus asignaciones se deduce que la DMFIR del BrV da lugar a una apreciable población de fragmentos  $C_2$  en su estado electrónico fundamental. En los espectros de la **Figura IV.23a** se puede apreciar la estructura rotacional correspondiente a la rama P del nivel vibracional  $v=1$ . La limitada resolución rotacional es debida en parte a la resolución de nuestro láser de colorante y también al hecho de que en el proceso de DMFIR se pueblan un gran número de estados rotacionales en cada uno de los niveles de vibración del estado electrónico fundamental, produciéndose una gran congestión de bandas [Her50].

La detección de las transiciones vibracionales (1,1) y (2,1) indica que una elevada proporción de fragmentos de  $C_2$  se han formado en el nivel vibracional  $v=1$  del nivel electrónico fundamental, y por lo tanto calientes vibracionalmente. Aunque la formación de radicales excitados vibracionalmente es una característica conocida de la DMFIR, en el caso particular de la especie  $C_2$ , no se había detectado en el estado vibracional  $v=1$  en la disociación unimolecular de diferentes precursores [Yu80] [Mil82]. Este hecho parece sugerir que el carácter colisional de la formación del  $C_2(a^3\Pi_u)$  que hemos propuesto a partir de la DMFIR del BrV, podría ser el responsable de la mayor temperatura vibracional obtenida en nuestro caso. A favor de este argumento señalaremos que en la DMFIR del etileno ( $C_2H_4$ ) Hall y colaboradores [Hall78] han demostrado que cuando la disociación se produce a presiones superiores a 0.26 hPa y tiene carácter colisional, los radicales  $C_2$  se forman a una mayor temperatura vibracional que cuando la disociación se produce a presiones inferiores, en donde tiene carácter unimolecular.

Hemos calculado la temperatura vibracional a partir de los espectros de excitación obtenidos siguiendo el método clásico que describimos brevemente a continuación:

La intensidad de radiación absorbida en una transición entre dos niveles  $\nu$  y  $\nu'$  correspondientes a diferentes estados electrónicos viene dada, según el principio de Franck–Condon, por [Her50]

$$I_{abs}^{\nu \rightarrow \nu'} = C_{abs} \nu_{\nu \rightarrow \nu'} N_{\nu} q_{\nu \rightarrow \nu'} \quad [\text{IV-13}]$$

Donde  $C_{abs}$  es una constante que incluye las características de la radiación;  $\nu_{\nu \rightarrow \nu'}$  es la frecuencia de la transición;  $N_{\nu}$  es la población correspondiente al nivel vibracional inferior,  $\nu$ , y  $q_{\nu \rightarrow \nu'}$  es la integral de solapamiento y se le denomina factor de Franck–Condon.

La intensidad de la emisión viene dada por [Her50]:

$$I_{em}^{\nu' \rightarrow \nu''} = C_{em} \nu_{\nu' \rightarrow \nu''}^4 N_{\nu'} q_{\nu' \rightarrow \nu''} \quad [\text{IV-14}]$$

donde hemos representado los niveles inferiores de la transición en emisión por  $\nu''$  para diferenciarlos del nivel inferior en excitación, para el cual se ha empleado la notación sin comillas,  $\nu$ .

Dado que la población del estado excitado depende de la energía absorbida, la intensidad de las líneas del espectro de excitación dependerán tanto de los procesos de excitación como de emisión. Por tanto  $N_{\nu'}$  es proporcional a la población del nivel de partida,  $N_{\nu}$ , y al factor de Franck–Condon asociado a la transición. De esta manera la intensidad LIF de una transición es:

$$I^{\nu \rightarrow \nu' \rightarrow \nu''} = C \cdot N_{\nu} \cdot \nu_{\nu' \rightarrow \nu''}^4 q_{\nu \rightarrow \nu'} q_{\nu' \rightarrow \nu''} \quad [\text{IV-15}]$$

En nuestros experimentos se recoge la fluorescencia a través de un filtro interferencial centrado en 560 nm de 10 nm de ancho de banda. En consecuencia, en la expresión de la intensidad LIF se deben tener en cuenta todas la transiciones que emitan en el intervalo de longitudes de onda 555 – 565 nm, por tanto:

$$I^{0 \rightarrow 0 \rightarrow 1} = C.N_0 q_{0 \rightarrow 0} \nu_{0 \rightarrow 1}^4 q_{0 \rightarrow 1} \quad [\text{IV-16}]$$

$$I^{1 \rightarrow 1 \rightarrow 2} = C.N_1 q_{1 \rightarrow 1} \nu_{1 \rightarrow 2}^4 q_{1 \rightarrow 2} \quad [\text{IV-17}]$$

$$\frac{I^{0 \rightarrow 0 \rightarrow 1}}{I^{1 \rightarrow 1 \rightarrow 2}} = \frac{N_0 q_{0 \rightarrow 0} \nu_{0 \rightarrow 1}^4 q_{0 \rightarrow 1}}{N_1 q_{1 \rightarrow 1} \nu_{1 \rightarrow 2}^4 q_{1 \rightarrow 2}} \quad [\text{IV-18}]$$

En el equilibrio termodinámico, la distribución de energía vibracional entre las dos poblaciones  $N_0$  y  $N_1$  que corresponden a los dos niveles vibracionales (0,0) y (1,1) obedece a la ley de Maxwell–Boltzmann, por lo tanto

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\left(\frac{hc}{kT}\right)G(1)} \quad [\text{IV-19}]$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de luz en el vacío,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura, y

$$G(1) = \frac{3}{2} \omega_e - \left(\frac{3}{2}\right)^2 \omega_e x_e \quad [\text{IV-20}]$$

donde  $\omega_e$  y  $\omega_e x_e$  son las constantes espectroscópicas del  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ . En la **Tabla IV.3** se dan los factores de Franck–Condon y las constantes espectroscópicas de las bandas de Swan del  $\text{C}_2$ .

Calculando las intensidades a partir del área de las bandas y usando las formulas [IV-18], [IV-19] y [IV-20] obtenemos un valor de temperatura de  $T_V \approx 2200 \pm 200$  K.

**Tabla IV.3:** Constantes espectroscópicas y factores de Franck–Condon de las bandas de Swan del C<sub>2</sub>.

$\omega_e$	1641.3414 cm <sup>-1</sup> <sup>(a)</sup>
$\omega_e \chi_e$	11.6645 cm <sup>-1</sup> <sup>(a)</sup>
$B_e$	1.7527 cm <sup>-1</sup> <sup>(a)</sup>
$\alpha_e$	0.01608 cm <sup>-1</sup> <sup>(a)</sup>
$q_{0 \rightarrow 0}$	0.722 <sup>(b)</sup>
$q_{1 \rightarrow 1}$	0.333 <sup>(b)</sup>
$q_{0 \rightarrow 1}$	0.221 <sup>(b)</sup>
$q_{1 \rightarrow 2}$	0.284 <sup>(b)</sup>
$q_{2 \rightarrow 1}$	0.375 <sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup>[Bai06], <sup>(b)</sup>[Dan74].

Hemos comentado anteriormente que en el espectro mostrado en la **Figura IV.23a**, se puede apreciar la estructura rotacional correspondiente a la rama P del nivel vibracional  $\nu = 1$ . Para estimar esta temperatura rotacional en la que sale formado el radical C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>), hemos recurrido a la distribución de Maxwell–Boltzmann en el equilibrio termodinámico.

$$N_J = \chi(2J + 1)e^{\frac{-F(J)hc}{KT}} \quad [\text{IV-21}]$$

donde  $N_J$  es el número de moléculas en el nivel rotacional de un estado vibracional a la temperatura  $T$ ,  $\chi$ : constante de proporcionalidad,  $J$  número cuántico rotacional.

$$F(J) = B_\nu J(J + 1) \quad [\text{IV-22}]$$

donde  $B_\nu = B_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)$ ,  $B_e$  y  $\alpha_e$  son constantes espectroscópicas.

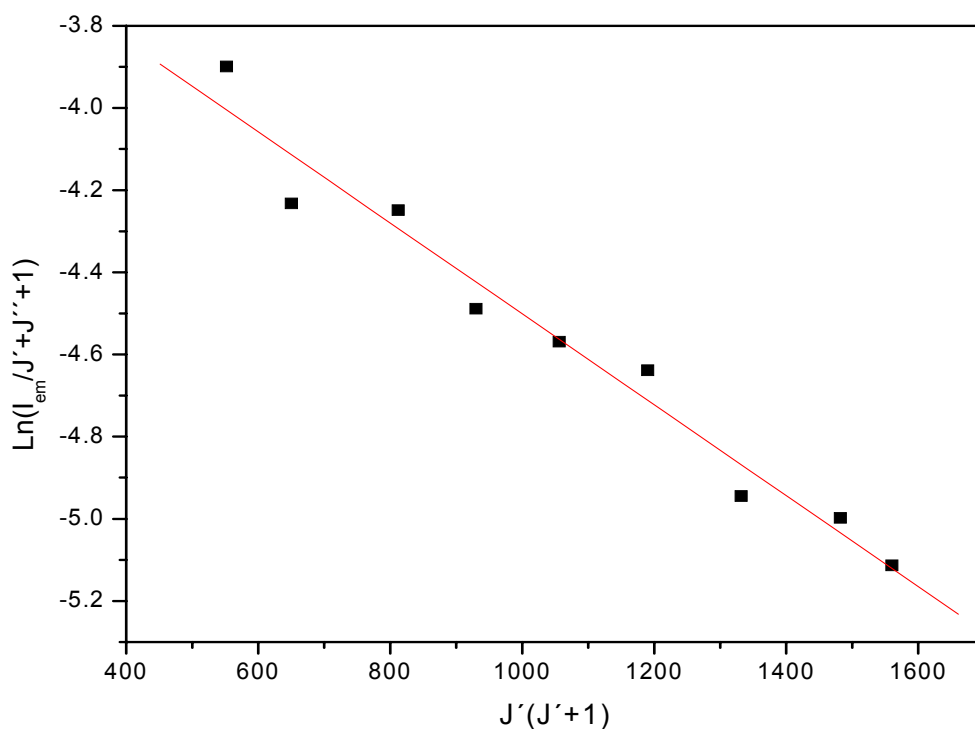
Suponemos que la energía rotacional en el equilibrio termodinámico obedece a una distribución de Maxwell–Boltzmann [Her50].

$$I_{em} = C_{em} \cdot \nu^4 (J' + J'' + 1) e^{-\frac{B_v J' (J' + 1) hc}{kT}} \quad [IV-23]$$

donde  $I_{em}$  es la intensidad de la emisión que en nuestro caso vale el valor del área de la banda rotacional correspondiente,  $C_{em}$  es una constante dependiendo del cambio del momento dipolar y el número total de moléculas en el nivel vibracional inicial. Esta ecuación se puede representar de la forma:

$$\text{Log} \frac{I_{em}}{J' + J'' + 1} = A - \frac{B_v J' (J' + 1) hc}{kT} \quad [IV-24]$$

donde  $A$  es una constante.



**Figura IV.24:**  $\text{Ln}\left(\frac{I_{em}}{J' + J'' + 1}\right)$  de la rama P de la banda (1,1) del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g \leftarrow \text{a}^3\Pi_u)$  frente a  $J'(J' + 1)$ .

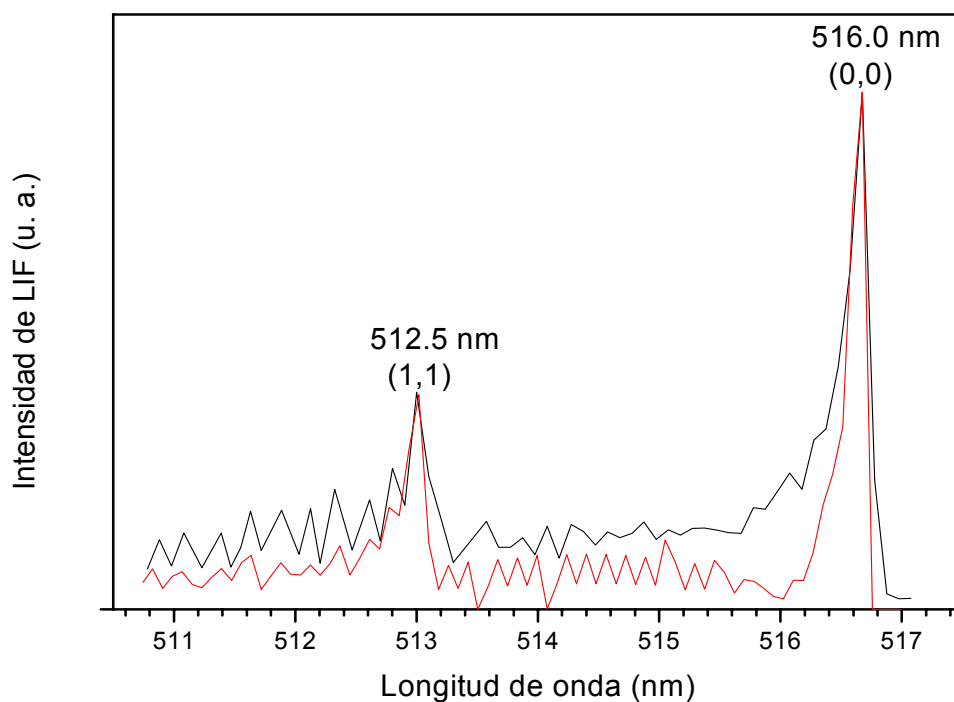
Las longitudes de onda correspondientes a las bandas vibracionales y rotacionales del espectro experimental han sido corregidas de acuerdo con el espectro



simulado como veremos más tarde. Así hemos podido asignar el espectro a las bandas rotacionales de la banda vibracional (1,1) P(23), P(25), P(28), P(30), P(32), P(34), P(36), P(38) y P(39). Con esta asignación y haciendo uso a la fórmula [IV-24], que es una ecuación lineal en  $J'(J' + 1)$  (**Figura IV.24**), hemos obtenido de la pendiente de la recta una temperatura rotacional  $T_R \approx 2240 \pm 200$  K, que coincide con la temperatura vibracional.

Comparando nuestros resultados con la literatura parece que el  $C_2$  se forma más caliente vibracionalmente que el formado en la DMFIR de otras moléculas. En particular, en la DMFIR del  $C_2H_4$  con una fluencia de  $153 \text{ J/cm}^2$  [Hall78] los autores obtuvieron, para una presión de etileno de 1.3 hPa, una temperatura vibracional de 1400 K. Varios autores obtuvieron temperaturas vibracionales y rotacionales del  $C_2(d^3\Pi_g)$  producido en otros procesos diferentes a la DMFIR. En la ablación del grafito, Sakka y colaboradores [Sak02] emplearon una irradiación a 1064 nm y una fluencia de  $10 \text{ J/cm}^2$ , calcularon una temperatura vibracional de 5000 K. Wee y Park [Wee99], con una longitud de onda de 266 nm y una fluencia de  $6 \text{ J/cm}^2$ , estimaron una temperatura rotacional de aproximadamente 4000 K. En un trabajo reciente, Camacho y coautores [Cam08], empleando una longitud de onda de láser IR de  $9.621 \mu\text{m}$ , a unas fluencias comprendidas en el intervalo  $60\text{-}340 \text{ J.cm}^{-2}$ , obtuvieron unas temperaturas vibracionales comprendidas entre 13000 y 20000 K.

Hemos realizado una simulación con el programa *Diatomic 1.02* [Tan02] del espectro de  $C_2$  ajustándolo a nuestro espectro para calcular la temperatura rotacional y vibracional además de asignar las bandas rotacionales de la banda vibracional  $\nu = 1$ . Los resultados se muestran en la **Figura IV.25**. Los resultados son satisfactorios, teniendo en cuenta la resolución de nuestro espectro y que sólo tenemos dos bandas vibracionales en cada intervalo. Las temperaturas obtenidas son  $T_V = 2200 \pm 200$  K para la temperatura vibracional y  $T_R = 2500 \pm 400$  K para la rotacional que concuerdan con las obtenidas anteriormente dentro del error experimental que tenemos.

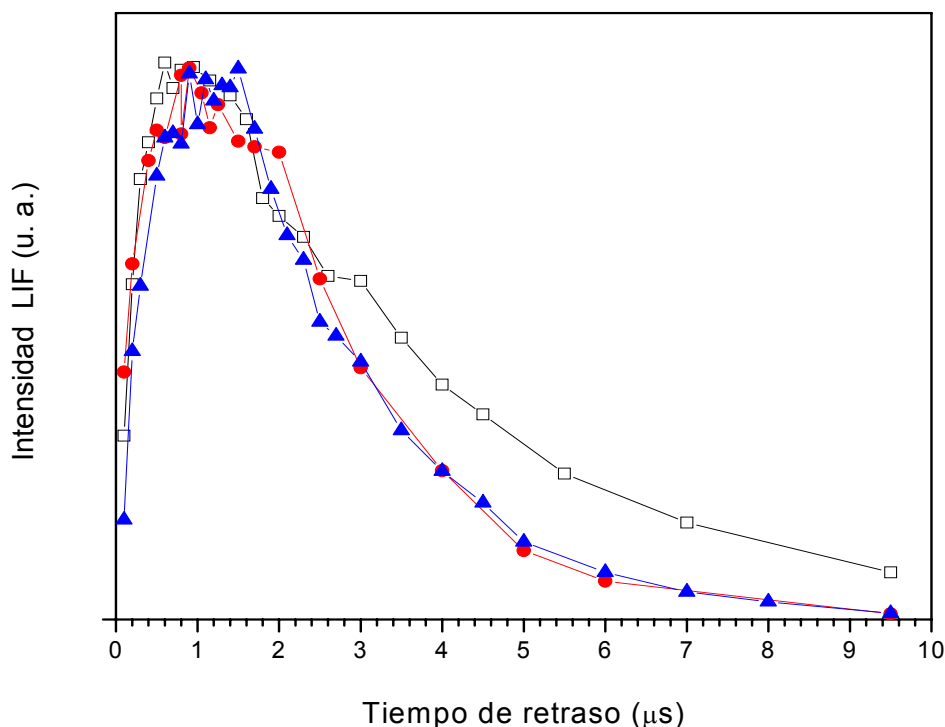


**Figura IV.25:** Espectro de excitación de las bandas de Swan del  $C_2$  formado en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV puro. (—) espectro experimental; (—) espectro simulado.

#### IV.3.1.3 EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA POBLACIÓN DEL FRAGMENTO $C_2(a^3\Pi_u)$ .

Para estudiar con más detalle la evolución temporal de la densidad de fragmentos  $C_2(a^3\Pi_u, v=0)$  producidos en la DMFIR del BrV, hemos llevado a cabo experimentos variando el tiempo de retraso entre el láser de fotólisis y el láser de prueba. En la **Figura IV.26** hemos representado la intensidad LIF obtenida y normalizada, frente al tiempo de retraso entre el láser de disociación y el de excitación, para tres diferentes valores de la concentración inicial del BrV. Como se ve en esta figura, la velocidad de crecimiento de la densidad de fragmentos  $C_2(a^3\Pi_u, v=0)$  con el tiempo de retraso en ambos láseres es prácticamente independiente de la concentración inicial del gas de partida en el intervalo de presiones estudiado. Este aumento se mantiene hasta aproximadamente 800 ns. Entre 800 ns y 1.5  $\mu$ s la densidad de

fragmentos se mantiene constante para los tres diferentes valores de la concentración inicial del BrV, a partir de este tiempo, disminuye rápidamente.



**Figura IV.26:** Intensidad LIF normalizada frente al tiempo de retraso entre los pulsos de láser de fotólisis y láser de prueba para diferentes concentraciones iniciales de BrV. ( $\square$ ) 0.16 hPa ( $\times 3.88$ ), ( $\bullet$ ) 0.5 hPa ( $\times 0.26$ ), ( $\blacktriangledown$ ) 1 hPa. ( $\times 0.12$ ) Los números entre ( ) son factores de normalización.

El estudio de este comportamiento de la intensidad LIF proporciona información sobre los procesos de formación del fragmento responsable de la emisión, así como la difusión o expansión que se produce por abandonar estos fragmentos la zona de detección, eliminando así la posibilidad de absorber la radiación láser de prueba y ser detectados. La geometría de la región focal de los láseres puede jugar un papel determinante en los comportamientos observados en la **Figura IV.26**. Durante el tiempo que transcurre entre la llegada del láser de disociación y el de prueba, existe una competencia entre los procesos de formación, difusión o expansión y recombinación.

Pasemos ahora a estimar de modo indicativo los tiempos típicos de difusión, es decir, el tiempo que tardarán los fragmentos  $C_2$  en abandonar la región de interacción.

La velocidad media de las partículas que componen un gas ideal viene dada por la expresión

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad [\text{IV-25}]$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann;  $T$  la temperatura, y  $m$  la masa de la partícula. Introduciendo como masa el valor  $m = 24$  u.m.a. (que corresponde a la masa del radical  $C_2$ ) y considerando una temperatura ambiente, obtenemos  $\langle v \rangle = 512$  m/s.

El radio del haz en el foco es de aproximadamente 1.2 mm (**ver apartado II.1.1.3**), de modo que esperamos unos tiempos de permanencia del radical  $C_2$  en la zona de interacción de aproximadamente de 2.34  $\mu$ s. Por tanto en nuestro caso los procesos de difusión o expansión contribuyen en la desaparición del  $C_2(a^3\Pi_u, v=0)$ , pero debido a la escala de tiempos, parece claro que existe otro proceso que induce al  $C_2$  a desaparecer rápidamente. Así, 10  $\mu$ s después de haber tenido lugar el proceso de fotólisis, para las presiones 1 hPa y 0.5 hPa prácticamente no hay señal, sin embargo para 0.16 hPa todavía queda una densidad de fragmentos apreciable. Este hecho pone de manifiesto que la recombinación colisional del  $C_2$ , resulta ser el proceso que más fuertemente controla la velocidad de decaimiento de las curvas de la **Figura IV.26**. El ancho máximo obtenido para las tres diferentes concentraciones puede ser debido a la formación colisional del  $C_2$  a partir de los precursores formados de forma primaria en la disociación del BrV durante la cola del pulso de láser de  $CO_2$ , junto con la relajación de  $C_2$  formado vibracionalmente excitado y que se relaja al estado vibracional  $v=0$  del estado electrónico probado.

#### IV.3.1.4 ESTUDIO DEL $C_2(a^3\Pi_u)$ CON LA PRESIÓN DEL BrV.

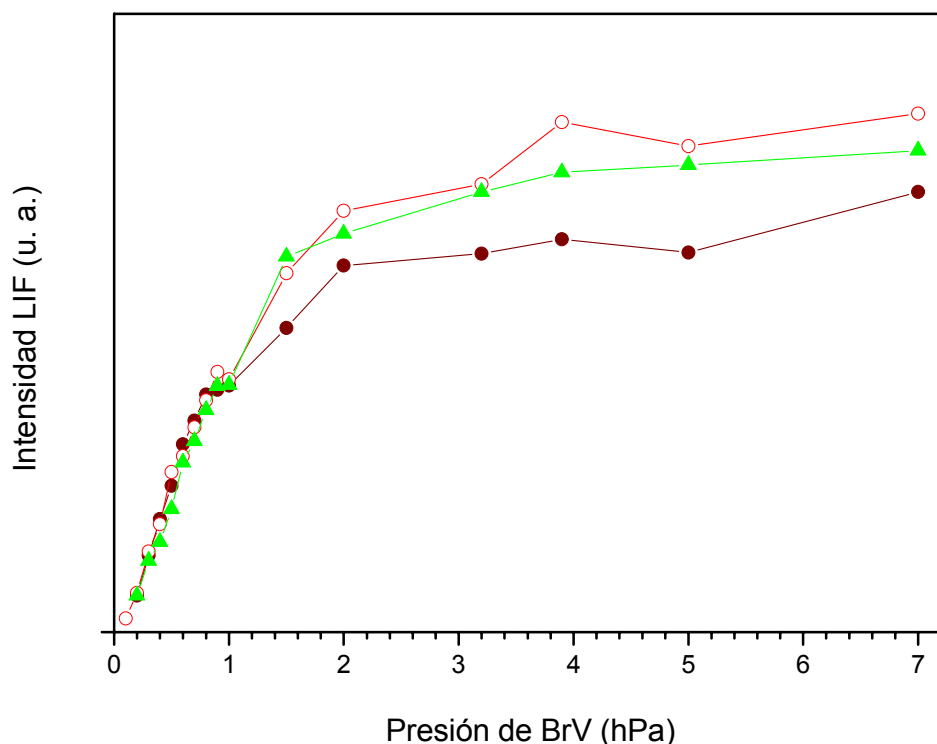
Para estudiar el comportamiento con la presión de la población de fragmentos  $C_2(a^3\Pi_u)$  producidos en la DMFIR del BrV hemos llevado a cabo experimentos variando la concentración inicial del BrV. Las señales de fluorescencia inducida se han tomado a tres diferentes tiempos de retraso del láser de colorante respecto al láser de fotólisis. En la **Figura IV.27a** se da la señal LIF frente a la presión inicial del BrV puro para tres diferentes tiempos de retraso. Como queda reflejado en esta figura el comportamiento de la intensidad es similar para los tres tiempos de retraso estudiados. Hasta 0.8 hPa BrV la intensidad LIF aumenta linealmente y a presiones mayores que 2 hPa la

intensidad LIF deja de ser creciente. Este comportamiento de saturación de la intensidad LIF del  $C_2$  observado a partir de 2 hPa de presión, es debida a que en esta presión empiezan a actuar uno o varios mecanismos colisionales que producen una desactivación de la fluorescencia de este radical. Además y, como hemos visto en el **apartado I.2**, las colisiones entre moléculas de BrV excitado y los demás productos de la disociación producen un descenso en el rendimiento de la DMFIR del BrV y, por tanto, en la proporción de  $C_2$  formado por la molécula de BrV. Esta disminución conduciría a una ralentización en el crecimiento de la intensidad LIF asociada a este radical que explicaría el comportamiento observado en la **Figura IV.27a**

En la **Figura IV.27b** se representa la dependencia de la Intensidad LIF con la presión, hasta 0.8 hPa, para diferentes retrasos temporales. Como puede verse, en todos los casos se obtiene una dependencia lineal de la intensidad LIF con la presión hasta aproximadamente 0.8 hPa de concentración inicial del gas de BrV. Para todos los retrasos estudiados y, dentro de nuestros márgenes de error, todas las curvas cortan al eje de abscisas en un punto común, aproximadamente a 0.15 hPa. Este umbral de presiones en la detección del  $C_2(a^3\Pi_u)$  tiene el mismo origen que el encontrado en las experiencias de LEV y confirma el carácter colisional de la producción del  $C_2$  observado en la DMFIR del BrV.

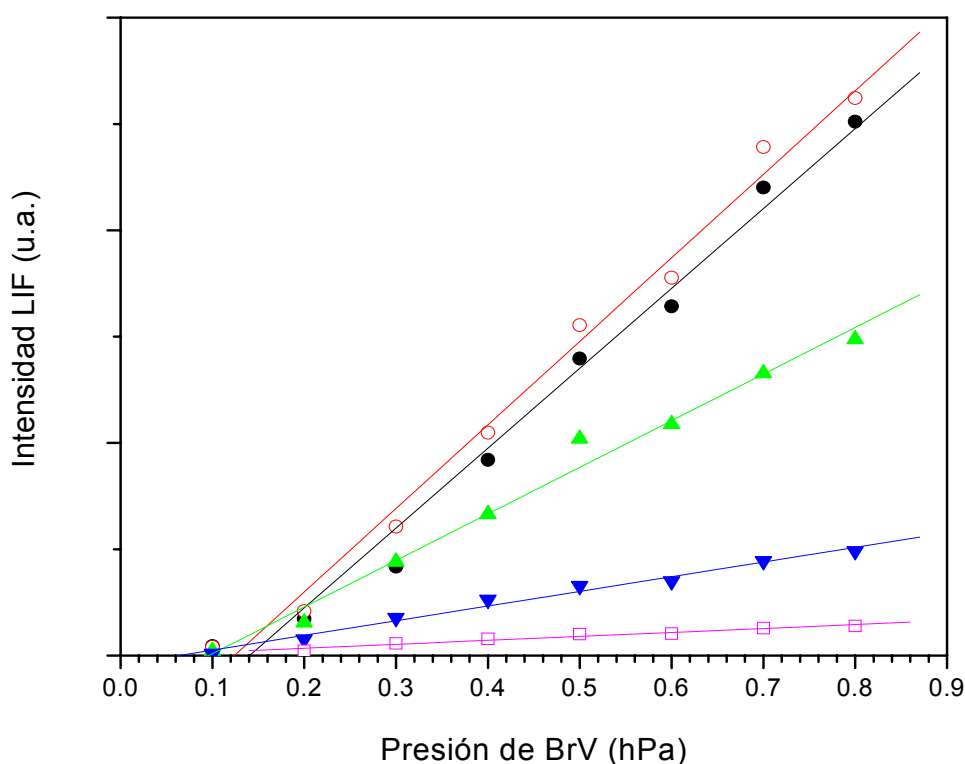
El valor es más bajo para este umbral (0.15 hPa) respecto al obtenido mediante LEV (0.25 hPa) lo que se puede justificar por:

- La mayor sensibilidad que tiene la técnica LIF sobre la LEV.
- El hecho que las señales detectadas mediante LEV provienen de radicales  $C_2$  en estados excitados electrónicamente, más energéticos y probablemente menos poblados que en el caso de radicales  $C_2$  en el nivel electrónico fundamental, detectados mediante LIF.



**Figura IV.27a:** Intensidad LIF del  $C_2$  frente a la presión del BrV, para tres diferentes tiempos de retraso entre el láser de  $CO_2$  y el láser de colorante. (○) 800 ns; (▲) 1000 ns; (●) 2000 ns.

Cuando se obtienen las curvas de intensidad LIF frente a la presión de BrV a diferentes tiempos de retraso entre los dos láseres (**Figura IV.27b**), se observa que el valor de las pendientes de los tramos lineales aumentan hasta un valor del retraso de 800 ns y decrecen después al aumentar el retraso del láser de prueba. Para explicar este comportamiento conviene recordar que estos experimentos se llevan a cabo en geometría enfocada. Al incidir el láser de  $CO_2$ , en la zona focal se produce una alta densidad de fragmentos  $C_2$  que posteriormente va disminuyendo por difusión y recombinación. Las diferentes pendientes obtenidas al cambiar el retraso del láser de prueba reflejan el cambio de dicha densidad.

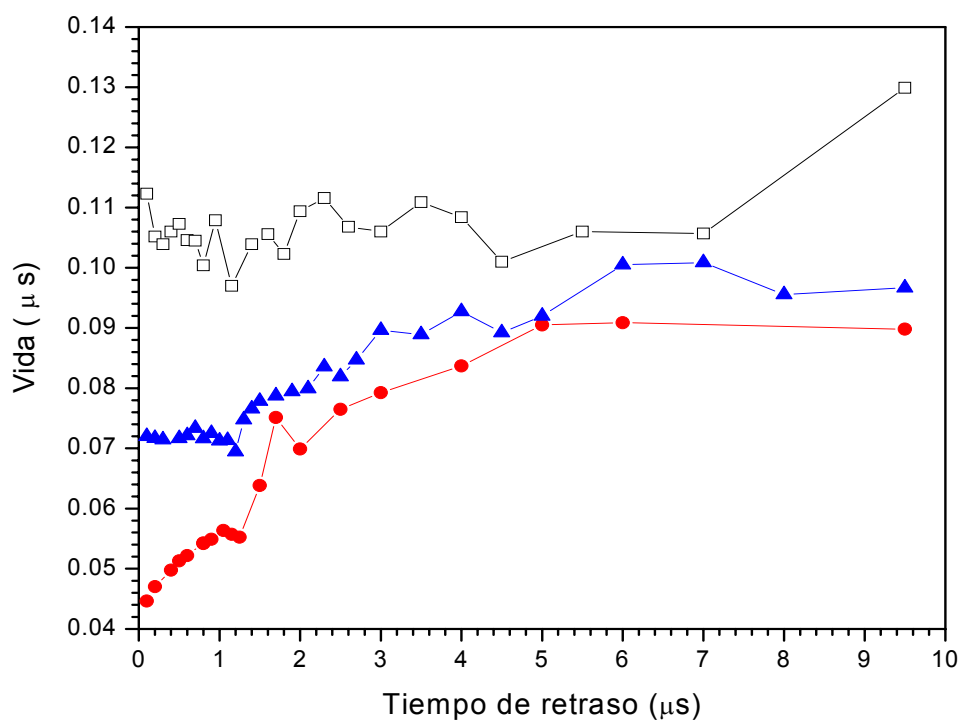


**Figura IV.27b:** Señal LIF integrada del  $C_2$  frente a la presión del BrV, para diferentes tiempos de retraso entre el láser de  $CO_2$  y el láser de colorante. (●) 400 ns; (○) 800 ns; (▲) 1000 ns; (▼) 4000 ns; (□) 6000 ns.

Campell y colaboradores observaron que la señal LIF del  $C_2(a^3\Pi_u)$ , producido mediante la DMFIR del  $CH_3OH$ , sólo aparece cuando la presión del gas de partida sobrepasa 0.26 hPa [Cam78] indicando que la formación del fotofragmento  $C_2$  es colisional. Filseth y colaboradores [Fil79a] disociaron mediante un láser de  $CO_2$  la molécula  $C_2H_4$ . Empleando la técnica LIF estudiaron la dependencia del rendimiento del  $C_2(a^3\Pi_u)$  con la presión del gas de partida. Dedujeron que esta dependencia lineal es indicativo de que la DMFIR, a presiones menores que 1.33 hPa, es un proceso primario y no colisional. Sin embargo a presiones mayores que 1.33 hPa el proceso de formación del  $C_2(a^3\Pi_u)$  es colisional. Con la misma técnica y en el mismo trabajo los autores [Fil79a] encontraron que la dependencia del rendimiento del radical  $C_2(a^3\Pi_u)$ , que se forma a partir de la DMFIR del  $CH_2CO$  en el rango de presión estudiado, es un proceso primario y no colisional.

IV.3.1.5 TIEMPO DE VIDA DEL  $C_2(d^3\Pi_u)$ .

En la **Figura IV.28** hemos representado los valores de los tiempos de vida de las señales LIF obtenidas en la DMFIR de diferentes concentraciones iniciales del BrV (0.16, 0.5 y 1hPa) frente al tiempo de retraso entre los dos láseres de disociación y prueba. Como se ve en dicha figura, para las dos concentraciones iniciales de BrV mayores, los tiempos de vida aumentan hasta un retraso de aproximadamente 6  $\mu s$ . A partir de este tiempo de retraso los tiempos de vida se quedan prácticamente constantes. Sin embargo, en el caso en que la concentración inicial es de 0.16 hPa de BrV los tiempos de vida son constantes dentro del error experimental en todo el rango estudiado del tiempo de retraso.



**Figura IV.28:** Tiempo de vida colisional de las señales LIF del  $C_2(d^3\Pi_g)$  frente al tiempo de retraso entre los pulsos de láser de fotólisis y de prueba, para diferentes concentraciones iniciales del BrV. ( $\square$ ) 0.16 hPa, ( $\bullet$ ) 0.50 hPa, ( $\blacktriangledown$ ) 1.00 hPa.

El comportamiento obtenido para los tiempos de vida del estado excitado  $C_2(d^3\Pi_g)$  y para las velocidades de decaimiento de este estado con las moléculas de BrV



y productos de disociación se puede explicar teniendo en cuenta la nube densa de los productos en la zona de reacción. Estos productos salen fuera de la zona de prueba por difusión haciendo variable la densidad de especies en la zona de prueba por lo menos hasta 6  $\mu$ s. Para que los valores de los dos parámetros, es decir el tiempo de vida del  $C_2(d^3\Pi_g)$  y la velocidad de desactivación  $k$ , tengan significado sería necesario llevar a cabo experimentos en tiempos de retraso mayores que 6  $\mu$ s o a presiones bajas. No obstante, la gran velocidad de la desaparición de las especies  $C_2$  que hemos comprobado nos impide estos tipos de experimentos.

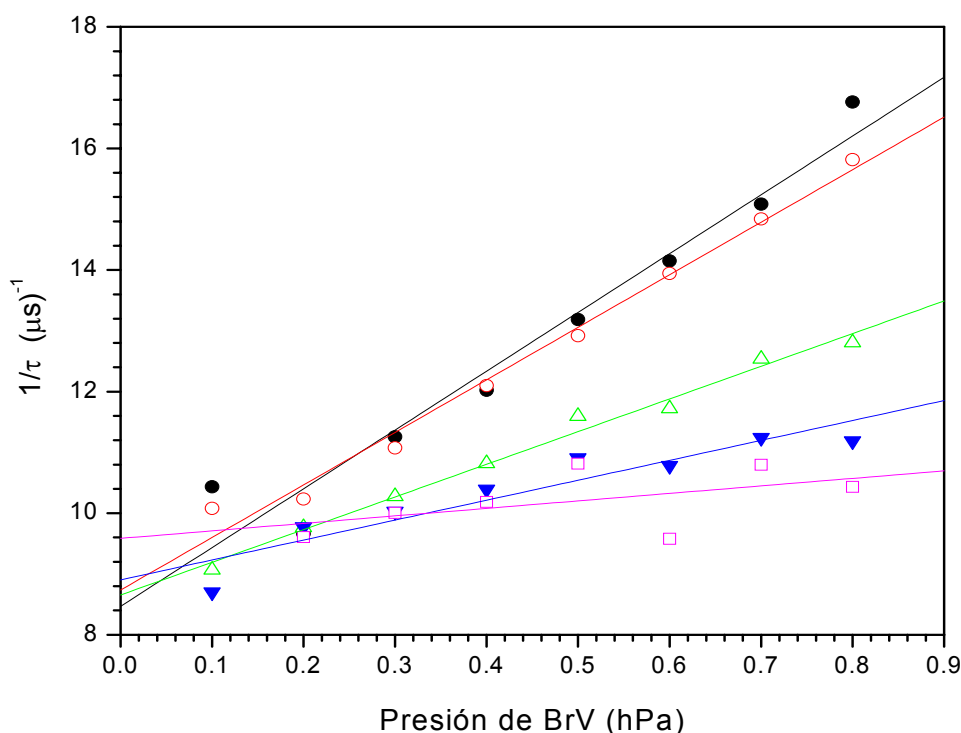
Las colisiones del  $C_2(d^3\Pi_u)$  con las diferentes especies presentes durante el experimento (molécula padre y productos de disociación) inducen la transición del fragmento  $C_2(d^3\Pi_u)$  al nivel electrónico fundamental  $a^3\Pi_u$ . Este efecto se le llama desactivación (como una traducción del término inglés *quenching*, habitualmente empleado para designar este proceso). Como consecuencia de esta desactivación la anchura temporal de las señales se reduce, verificándose la ley empírica de Stern–Volmer que relaciona el tiempo de vida efectivo de un estado,  $\tau$ , con la concentración de gas desactivador  $P$ , presente en la célula de fotólisis.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_Q \cdot P_{BrV} \quad [IV-26]$$

donde  $\tau_0$  es el tiempo de vida del estado excitado a presión cero,  $k_Q$  la constante de desactivación por el BrV y los demás productos formados y  $P_{BrV}$  la presión del BrV inicial.

En la **Figura IV.29** hemos representado la constante de decaimiento, obtenidas del ajuste monoexponencial, de la intensidad LIF frente a la presión del BrV, para diferentes tiempos de retraso entre los dos láseres. A partir de esta representación se obtiene, para cada tiempo de retraso, el tiempo de vida radiativo del estado excitado mediante LIF y la constante de desactivación de dicho estado por colisiones homogéneas o heterogéneas. Por medio de un ajuste lineal de las trazas obtenidas, hemos podido obtener el valor del  $\tau_0$  que corresponde a la inversa de la coordenada en el origen. Se obtiene un límite inferior de 104 ns para el tiempo de vida no colisional del  $C_2(d^3\Pi_g)$ , siendo el valor medio de 113 ns. Este valor concuerda con el tiempo de vida

dado en la literatura para este estado [Sta85] [Urd88] [Luq97] [Sch07]. Hemos obtenido un limite inferior de la constante de velocidad de desactivación de este estado con el BrV y los demás productos formados de  $k = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , siendo el valor medio de  $2.24 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figura IV.29:** Velocidad de decaimiento de las señales LIF frente a la presión del BrV, para diferentes tiempos de retraso entre el láser de fotólisis y el láser de prueba. (●) 400 ns; (○) 800 ns; (▲) 1000 ns; (▼) 4000 ns; (□) 6000 ns.

Goldsmith y Kearsley [Gol90] obtuvieron mediante LIF una constante de desactivación del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$  producido en la irradiación UV del  $\text{C}_2\text{H}_4$  y del  $\text{C}_2\text{H}_2$  de  $15.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $12.42 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivamente. Martín y Ruiz [Mar92], en la DMFUV del CIV, encontraron un valor de desactivación del  $\text{C}_2$  en su estado  $\text{d}^3\Pi_g$  con el CIV de  $36 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Luque y colaboradores [Luq97] obtuvieron una constante de desactivación del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$ , obtenido en los procesos de deposición de vapores químicos (CVD), con los productos presentes en la célula de fotólisis ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , Ar) de  $2.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . En el  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$

producido en llamas en presencia de varios hidrocarburos, Smith y coautores [Smi05] calcularon unas constantes de desactivación con el metano y el etano siendo el resultado de  $7.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $7.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivamente. En la fotodisociación UV del  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , el grupo de Yang [Wan05] calculó unas constantes de desactivación, del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$  con el  $\text{CH}_4$  y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , de  $3.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $6.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dentro de la dispersión de valores dados en la literatura, los valores obtenidos en este trabajo para la constante de desactivación del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_u)$  con el BrV y los demás productos formados, son compatibles con dichos datos.

#### IV.3.1.6 INFLUENCIA DEL Ar EN LA PRODUCCIÓN DE $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ .

En las **Figuras IV.30(a) y IV.30(b)** se muestra la intensidad LIF del  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u, v=0)$  producido cuando se lleva a cabo la disociación de dos diferentes presiones fijas de BrV: 0.16 hPa y 0.5 hPa, respectivamente, en presencia de diferentes presiones de Ar añadido. Como se puede ver en esta gráfica para 0.16 hPa de BrV, la adición de hasta ~ 44 hPa de Ar aumenta la intensidad del  $\text{C}_2$  (**Figura IV.30(a)**), a valores de presiones mayores la intensidad decrece lentamente. En el caso de 0.5 hPa (**Figura IV.30(b)**), la intensidad LIF crece con la presión de Ar añadido hasta un valor de aproximadamente 60 hPa, a presiones mayores de Ar la intensidad LIF decrece. Para la presión 0.16 hPa de BrV la concentración de  $\text{C}_2$  en el máximo aumenta un factor  $\approx 29$  respecto a la intensidad obtenida en el BrV puro, mientras para la concentración de 0.5 hPa este es solo 6. La magnitud de este aumento depende claramente de la concentración de partida de BrV, de forma que a presiones más pequeñas de BrV corresponde aumentos mayores.

El aumento de la concentración de  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u, v=0)$  que da lugar la adición del Ar es debida a las siguientes causas:

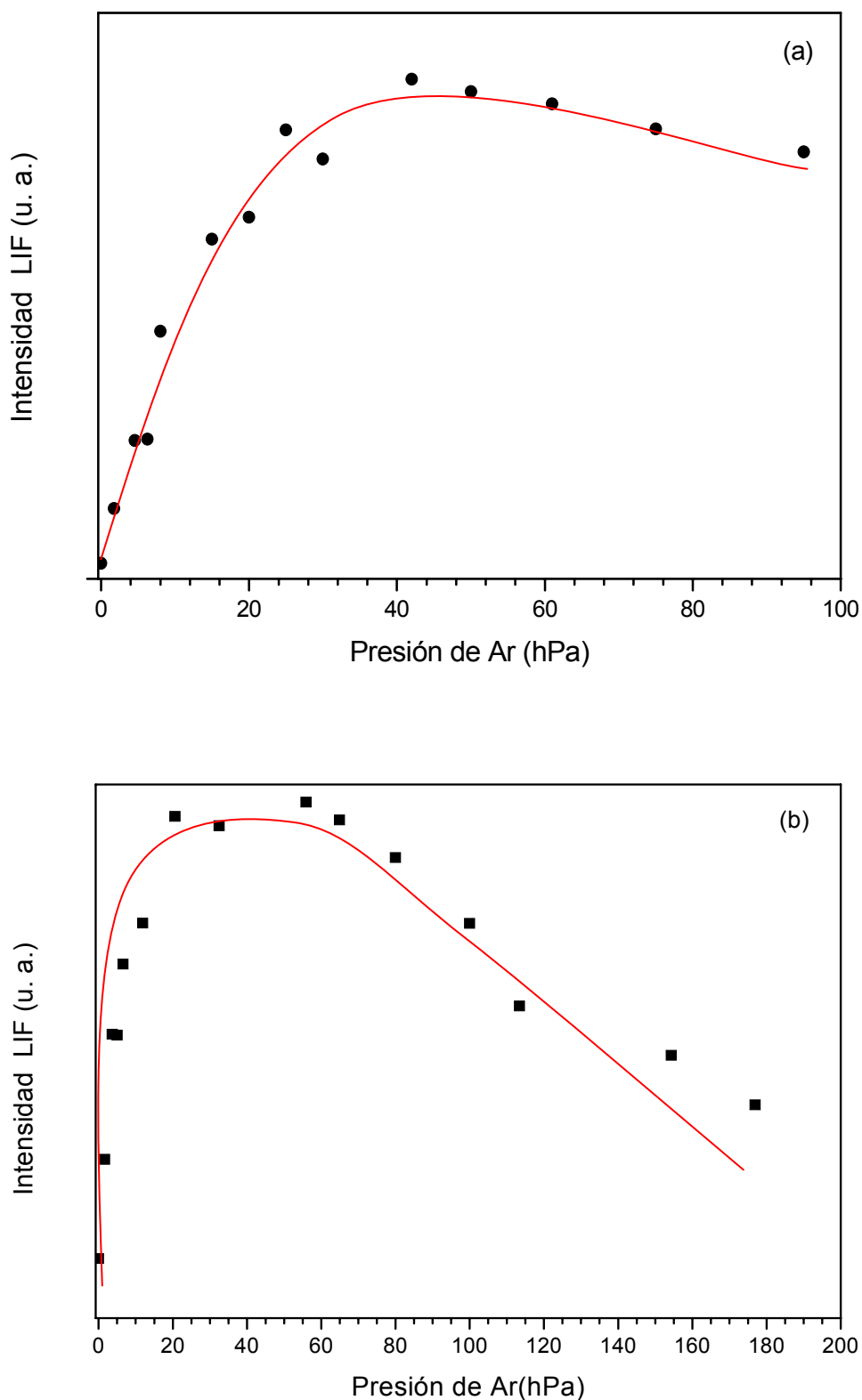
- Un incremento en el rendimiento de la disociación primaria del BrV por efecto de la presencia del gas Ar. Este aumento fue ya visto en las experiencias de LEV y explicado por un efecto de *RHF* que permite un aumento de las moléculas de gas padre que interaccionan con el campo láser

IR, produciéndose una mayor concentración de especies resultantes de la DMFIR.

- La presencia del gas noble hace que disminuye la velocidad de difusión de los fragmentos formados, permitiendo que una mayor densidad de  $C_2(a^3\Pi_u)$  pueda interaccionar con el campo láser de prueba durante un periodo más largo de tiempo.
- El gas monoatómico induce la relajación de los fragmentos formados en la disociación con excitación vibracional por encima del nivel fundamental,  $v=0$ . Puesto que estamos probando precisamente este nivel, una mayor densidad de  $C_2$  será detectada si se deja transcurrir el tiempo necesario para que la relajación tenga lugar.

El análisis de los fragmentos  $C_2(a^3\Pi_u, v=0)$  en estas experiencias ha sido realizado a un retraso de 800 ns del láser de fotólisis y a dos presiones diferentes de BrV: 0.16 hPa y 0.5 hPa. En estas condiciones y como hemos demostrado anteriormente que el tiempo de permanencia de los radicales  $C_2(a^3\Pi_u)$  en la zona de interacción es del orden de 2.33  $\mu s$ , lo que concuerda con lo encontrado con otros autores que han demostrado que la difusión de moléculas diatómicas tales como el HF fuera del volumen probado es muy pequeña [Qui78b], y por tanto, este proceso no contribuye a la disminución de la intensidad LIF del  $C_2(a^3\Pi_u)$  observado en nuestras condiciones.

En las experiencias de LEV demostramos que cuando la disociación del BrV se lleva a cabo en presencia de Ar, para una presión de 0.16 hPa BrV, (**Figura IV.11**) se produce 6 veces más cantidad del  $C_2(d^3\Pi_g)$  que la obtenida para la misma presión de BrV puro (0.16 hPa). Sin embargo cuando la presión del BrV es de 0.5 hPa este aumento es de sólo 2.5.



**Figura IV.30:** Intensidad LIF frente a la presión de Ar añadido: (a) 0.16 hPa de BrV y (b) 0.5 hPa de BrV. Las líneas son guías visuales.

El fuerte incremento de la señal observada en la detección por LIF del  $C_2(a^3\Pi_u, v=0)$  de la DMFIR del BrV en presencia de Ar (**Figura IV.30(a) y IV.30(b)**) lo interpretamos pues, como debido al incremento en la formación de  $C_2$  producido por el efecto *RHF* (**apartado I.2.1.1**) en la disociación del BrV, más la contribución de la relajación a dicho nivel del  $C_2$  formado inicialmente electrónica, rotacional y vibracionalmente excitado.

Las trazas temporales de las señales LIF de los experimentos anteriores fueron ajustadas a una función monoexponencial para determinar el tiempo de vida efectivo del  $C_2(d^3\Pi_g)$ . Para las diferentes presiones de Ar los tiempos de vida obtenidos eran iguales para cada presión de BrV utilizada. Así, para la concentración de 0.5 hPa de BrV, el tiempo de vida oscila entre 73 y 78 ns, con un tiempo de vida efectivo medio de  $75 \pm 3$  ns, donde el error indica la desviación estándar de la media. En cuanto a la presión de 0.16 hPa estos tiempos oscilan en el intervalo de 95 – 101 ns, con un tiempo de vida colisional medio de  $98 \pm 3$  ns. Además un estudio muy detallado de estas señales nos ha mostrado que, incluso para las concentraciones mas grandes de Ar usadas en nuestro caso BrV / Ar ( $\approx 1/600$ ), no existe desactivación colisional del  $C_2(d^3\Pi_u, v=0)$  al nivel electrónico fundamental  $a^3\Pi_g$ . Este resultado había sido ya señalado anteriormente por otros autores para concentraciones relativamente pequeñas de Ar [Bau86]. Craig y colaboradores [Cra83], han encontrado que la adición de 3.9 hPa de Ar influye en los procesos de formación del  $C_2$  obtenido en la DMFUV del  $C_2H_3CN$ , sin embargo no produce una desactivación apreciable.

El hecho de que el Ar no produzca desactivación del  $C_2$  formado excitado electrónicamente, nos induce a concluir que el aumento en la intensidad LIF es debido al incremento del rendimiento de la disociación unimolecular de BrV por efecto de *RHF* y a la relajación vibrorotacional de las especies excitadas dentro del producidas únicamente en el estado electrónico fundamental.

En las condiciones de concentración de BrV y retraso temporal del haz de prueba que estamos considerando, el aumento en la intensidad de la señal de LEV en la disociación unimolecular del BrV es de un factor  $\approx 6$  para la presión de 0.16 hPa de BrV. Dicho aumento es de un factor 29 para la señal de LIF (**Figura IV.30**) que explora el estado fundamental. Podemos concluir que, para la concentración 0.16 hPa de BrV, la

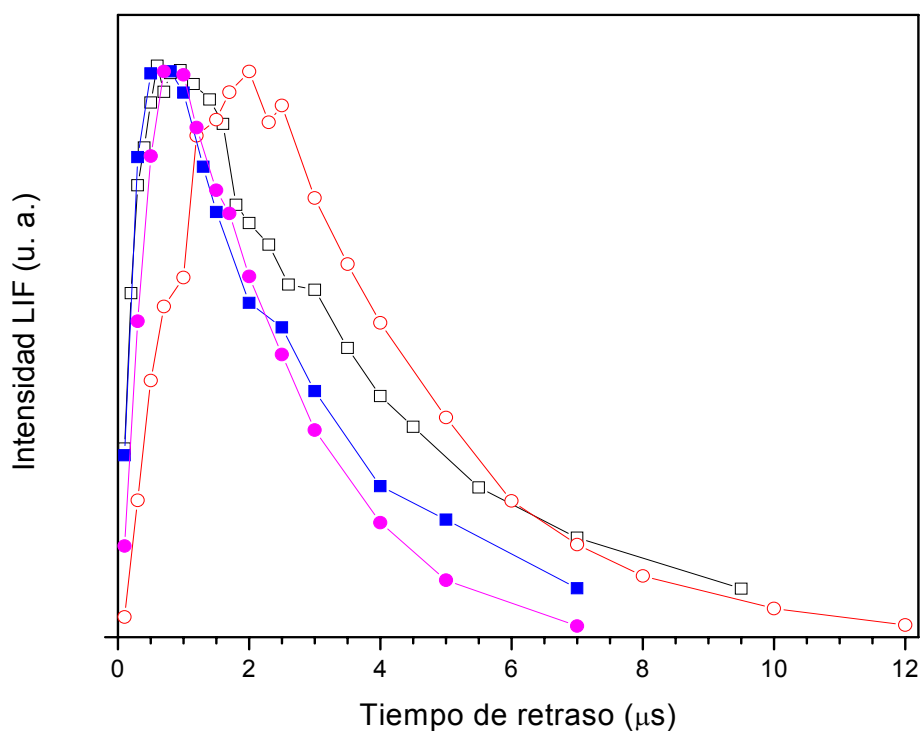
población de  $C_2(a^3\Pi_u, v>0)$  que se forma vibrorotacionalmente excitada es 5 veces mayor que la que se forma vibrorotacionalmente fría,  $C_2(a^3\Pi_u, v=0)$ .

En el caso de la concentración de 0.5 hPa de BrV el aumento en la intensidad de la señal de LEV es de 2.5 (**apartado IV.1.5**) y para la intensidad LIF de un factor 6. Por tanto, la población del  $C_2(a^3\Pi_u, v>0)$  es 2.5 veces mayor que la del  $C_2(a^3\Pi_u, v=0)$ . Esta diferencia en los factores para la intensidad LIF (29 y 6) para el 0.16 y 0.5 hPa es debida a las colisiones homogéneas que ayudan a vencer el cuello de botella vibracional, decreciendo el número de moléculas de BrV excitadas capaces de interaccionar con Ar y, resultando un decrecimiento en el *RHF*.

En las **Figuras IV.30(a)** y **IV.30(b)** los máximos de la intensidad LIF se obtienen a 44 y 60 hPa de presión de Ar, sin embargo estos máximos se alcanzan a 9 y 12 hPa en experimentos equivalentes para la emisión de LEV (**Figura IV.11**). El cambio en la posición de estos máximos puede ser debido a las siguientes causas:

- Para concentraciones de Ar, elevadas hay producción del fragmento  $C_2$  en su estado electrónico fundamental pero no en el electrónico excitado.
- Recordamos que en el estudio de la LEV con Ar hemos comentado que a partir de una cierta concentración de Ar (presiones mayores que 12 hPa) es posible que éste cause una eficiente desactivación vibracional del acetileno excitado producido en el proceso primario de disociación. Ello inhibiría el posterior proceso de formación del  $C_2(d^3\Pi_g)$ .

En la **Figura IV.31** damos la curva correspondiente a 0.16 hPa de BrV ya mostrada en la **Figura IV.26** comparada con la obtenida en presencia de 20 hPa de Ar. Además hemos llevado acabo estos experimentos utilizando un pulso corto del láser de  $CO_2$ , los resultados obtenidos se muestran en la misma figura. Con objeto de poder comparar damos los factores de normalización de las diferentes curvas respecto a la obtenida en presencia de Ar para pulso largo. Para poner en evidencia estos resultados los resumimos en la **Tabla IV.4**.



**Figura IV.31:** Intensidad LIF normalizada del  $C_2$  frente al tiempo de retraso entre el láser de fotólisis y de prueba para las presiones y pulsos siguientes: (□) 0.16 hPa, pulso largo; (○) 0.16 hPa + 20 hPa de Ar, pulso largo; (■) 0.16 hPa, pulso corto; (●) 0.16 hPa + 20 hPa de Ar, pulso corto.

**Tabla IV.4:** Resumen de las características de la **Figura IV.31**. Presión de BrV 0.16 hPa.

Presión de Ar (hPa) / Pulso láser	Tiempo del máximo	Factor de normalización	Velocidad de decaimiento
0/ pulso largo	0.6 $\mu s$	26	0.33 $\mu s^{-1}$
20 / pulso largo	2 $\mu s$	1	0.35 $\mu s^{-1}$
0 / pulso corto	0.5 $\mu s$	410	0.48 $\mu s^{-1}$
20 / pulso corto	0.7 $\mu s$	16	0.51 $\mu s^{-1}$

Como hemos explicado más arriba el Ar induce la relajación vibrorotacional de los fragmentos que se producen en la DMFIR con excitación por encima del nivel  $v=0$ , dando lugar a una apreciable proporción de  $C_2$  excitado vibrorotacionalmente que decaen continuamente al  $v=0$  del estado fundamental que está siendo probado. Cuando



se emplean pulsos largos y la molécula de BrV puro, el máximo de la intensidad LIF se alcanza a 0.6  $\mu$ s, en cambio este máximo vale 2  $\mu$ s para el mismo pulso láser y una presión de 20 hPa de Ar añadido. Esta diferencia en los tiempos del máximo (1.4  $\mu$ s) puede ser debida a que la cola del pulso láser induce también la DMFIR del BrV y se producen también fragmentos  $C_2$  excitados que decaen a su vez al estado fundamental probado. En el caso del pulso corto, y para la molécula padre pura el máximo de intensidad LIF se obtiene a 0.5  $\mu$ s, sin embargo este máximo de intensidad LIF se alcanza a 0.7  $\mu$ s cuando se le añade 20 hPa de Ar. Este retraso observado (200 ns) se puede correlacionar con el tiempo de relajación al nivel fundamental probado  $v'' = 0$  por colisiones con Ar de las moléculas de  $C_2$  vibrorotacionalmente excitadas [Sam99].

Por otra parte, la intensidad LIF máxima alcanzada en la curva obtenida en presencia de Ar para pulso largo es 26 veces la del máximo alcanzado para el mismo tipo de pulsos en el caso del BrV puro, y el mismo factor se obtiene cuando se comparan los experimentos obtenidos usando pulso corto, en presencia y sin presencia de Ar. Asimismo, cuando se comparan las curvas obtenidas con pulso largo y con pulso corto, se obtiene un aumento de 16 veces el valor del máximo ya se comparen las curvas correspondientes al gas puro o en presencia de Ar.

En otras palabras: Para 0.16 hPa de BrV, la cola del pulso aumenta la producción del  $C_2(a^3\Pi_u, v=0)$  16 veces y la presencia de 20 hPa de Ar incrementa la población del  $C_2(a^3\Pi_u)$  en el estado  $v=0$  en 26 veces.

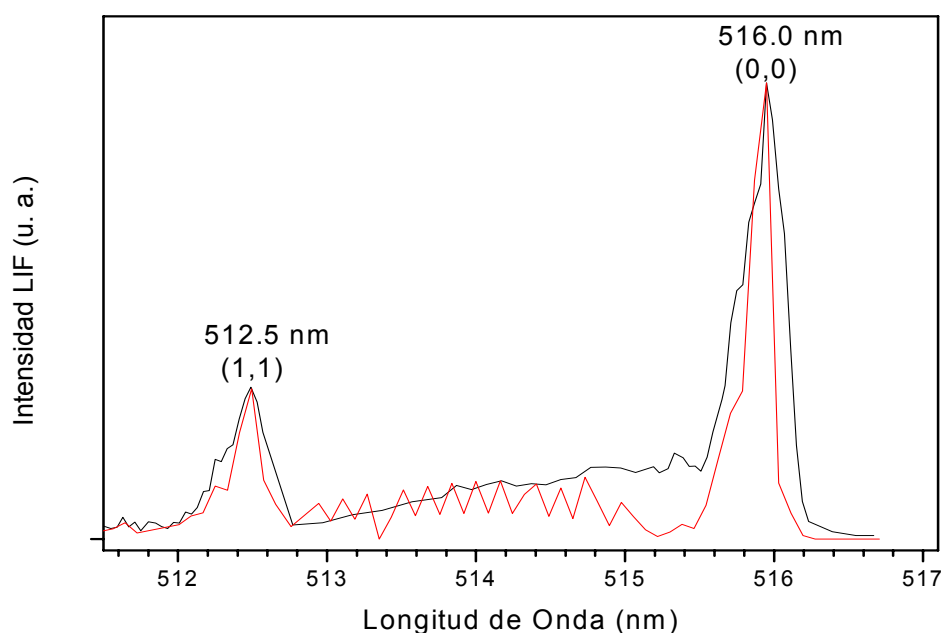
Para el pulso largo la relación entre intensidades del máximo de LIF obtenida con el gas puro y en presencia de Ar es de 26, en el caso de emplear pulso corto esta relación se mantiene. Tomando en consideración las fluencias de los pulsos largo y corto, que son respectivamente 180 J/cm<sup>2</sup> y 50 J/cm<sup>2</sup>, se puede concluir que, con respecto al proceso de la DMFIR, la fluencia es el parámetro característico de estos dos tipos de pulsos. Además teniendo en cuenta que el Ar induce la relajación rotovibracional en los estados  $C_2(a^3\Pi_u)$ , estos resultados indican que, en las condiciones experimentales usadas, el tipo de pulso no cambia la proporción de  $C_2(a^3\Pi_u)$  producido en el nivel  $v=0$  en relación al  $C_2(a^3\Pi_u)$  excitado rotovibracionalmente.

Comparando las velocidades de decaimiento de las diferentes curvas obtenidas en la **Figura IV.31** (**Tabla IV.4**) observamos que dichas velocidades de decaimiento son mayores cuando el Ar está presente que cuando no lo está. Como dedujimos a partir de las curvas de la **Figura IV.26**, la desaparición de las especies  $C_2$  es de origen

colisional. Esta conclusión se ve reforzada por los resultados obtenidos cuando los experimentos se realizan en presencia de Ar ya que la desaparición del  $C_2$  se ve favorecida por el gas inerte añadido que inhibe la expansión de los productos colisionantes. Estos resultados confirman, además, la baja contribución de los procesos de difusión a la intensidad LIF obtenida en presencia de Ar.

#### IV.3.1.7 ESPECTRO DE EXCITACIÓN EN PRESENCIA DE Ar.

Hemos registrado el espectro de excitación LIF del sistema de Swan en el intervalo 511–517 nm en presencia de Ar. Para ello, hemos preparado una mezcla de BrV / Ar (1 : 8) de 4.5 hPa de presión total. Los resultados se muestran en la **Figura IV.32**.



**Figura IV.32:** Espectro de excitación del  $C_2(d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u)$ , originado en la DMFIR de la mezcla de BrV / Ar (1:8) de 4.5 hPa de presión total. (–) espectro experimental; (–) espectro simulado.

Como se aprecia en el espectro hemos resuelto dos bandas vibracionales (0,0) (1,1), sin embargo, la estructura rotacional desaparece debido a que el Ar enfría rotacionalmente el  $C_2(a^3\Pi_u)$ . Simulando el espectro experimental utilizando el programa *Diatomic 1.02* [Tan02] hemos obtenido una temperatura vibracional  $T_V \approx 1700 \pm 150$  K, que resulta inferior al obtenido con BrV puro (**apartado IV.3.1.2**). La comparación de ambos espectros muestra la relajación rotacional inducida por el Ar.

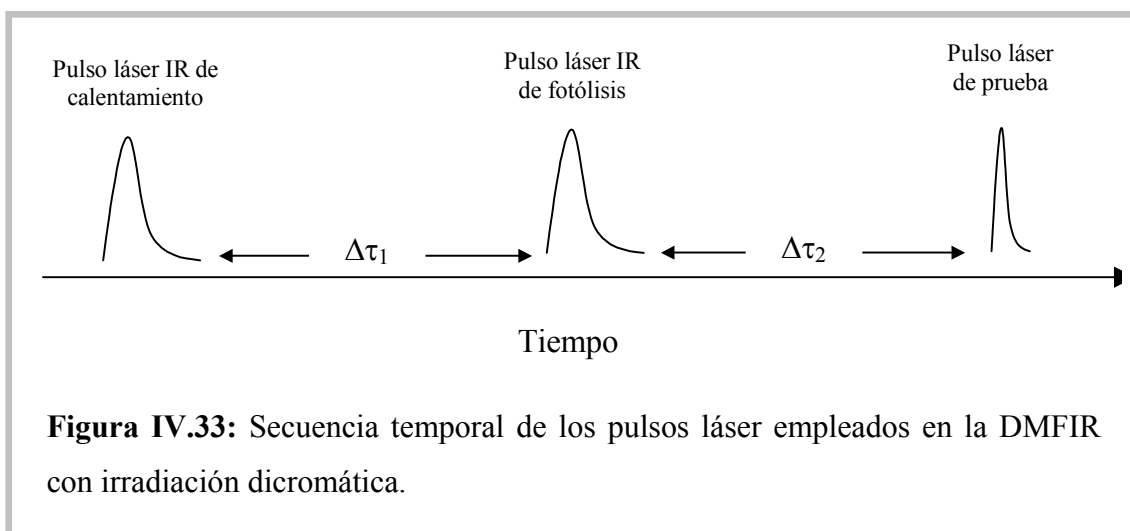
#### IV.3.1.8 ESTUDIO DE LA DMFIR DEL BrV EN PRESENCIA DE GAS POLIATÓMICO $CF_2HCl$ .

En el **apartado IV.3.1.6** hemos estudiado el  $C_2(a^3\Pi_u)$  en presencia de un gas inerte monoatómico, Ar. En este apartado estudiaremos la cinética de la molécula  $C_2$  en su estado electrónico  $a^3\Pi_u$  en presencia del difluoroclorometano ( $CF_2HCl$ , freón 22) como gas baño. Este estudio presenta interés por diferentes razones: el difluoroclorometano es un gas poliatómico que puede absorber energía del láser infrarrojo a diferencia del Ar que es monoatómico y no absorbe energía del pulso. La energía absorbida por parte del  $CF_2HCl$  puede ser transferida al BrV mediante colisiones heterogéneas entre ambas moléculas, resultando así que el BrV se calienta vibracionalmente en el proceso de absorción. Además, hemos visto que el Ar relaja rotacionalmente a las moléculas de BrV permitiéndoles absorber más energía del láser, proceso que queremos comprobar si tiene lugar entre las moléculas de  $CF_2HCl$  y BrV. Finalmente, el  $CF_2HCl$  puede reaccionar con los productos formados en la DMFIR del BrV interfiriendo en el proceso de disociación, tal como se ha comprobado en los hidrocarburos halogenados [Rei80a] [Rei80b] y los hidrocarburos [Hua04a], que son reactivos con el radical  $C_2(a^3\Pi_u)$ .

Induiremos la DMFIR del BrV, en presencia de  $CF_2HCl$ , irradiando la mezcla con un único campo láser resonante con el BrV. Utilizaremos también irradiación dicromática infrarroja, en ella el láser de  $CO_2$  inicial, cuya longitud de onda ( $1079.85\text{ cm}^{-1}$ ) es resonante con el modo  $\nu_3$  del freón, excita vibracionalmente al  $CF_2HCl$ . Después de un tiempo  $\Delta\tau_1$ , que llamaremos de calentamiento pues durante él, el difluoroclorometano comunica energía vibracional al BrV vía transferencia  $V-V'$ , se dispara el segundo láser de  $CO_2$  (longitud de onda  $940, 56\text{ cm}^{-1}$ ). Este láser de fotólisis disocia el BrV y después de otro retraso controlado entre el láser de fotólisis y el de

prueba,  $\Delta\tau_2$ , se estudia el radical  $C_2(a^3\Pi_u)$  producido en el proceso de la disociación, **Figura IV.33**.

Mediante espectroscopia FTIR identificaremos los productos finales estables. Estudiaremos mediante LIF la evolución temporal del  $C_2(a^3\Pi_u)$  producido en la DMFIR del BrV en presencia del difluoroclorometano.



#### IV.3.1.8.1 ESTUDIO CON IRRADIACIÓN MONOCROMÁTICA INFRARROJA.

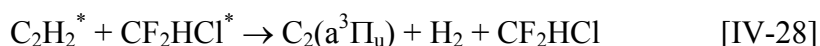
##### *IV.3.1.8.1.1 Identificación de los productos finales de la DMFIR del BrV en presencia de $CF_2HCl$ .*

En la **Figura IV.34(a)** y **IV.34(b)**, se da el espectro infrarrojo registrado en dos intervalos de longitudes de onda comprendidos entre  $700\text{ cm}^{-1}$  y  $1700$ , y  $2400\text{ cm}^{-1}$  y  $2700\text{ cm}^{-1}$  de una muestra de  $0.5\text{ hPa}$  de BrV y  $10\text{ hPa}$  de  $CF_2HCl$ , antes y después de ser irradiada con más de 750 pulsos infrarrojos de longitud de onda resonante con el modo vibracional  $\nu_5$  del BrV. En esta irradiación hemos utilizado las mismas condiciones experimentales de longitud de onda y fluencia que las utilizadas en la DMFIR del BrV en presencia de Ar (**apartado IV.3.1.6**). En el espectro realizado después de la irradiación hemos apreciado una disminución de la absorbancia de las bandas  $1609\text{ cm}^{-1}$  y  $1594\text{ cm}^{-1}$  del BrV indicando que éste se ha disociado. Midiendo las disminuciones de absorbancias de estas dos bandas, hemos encontrado que el BrV se ha

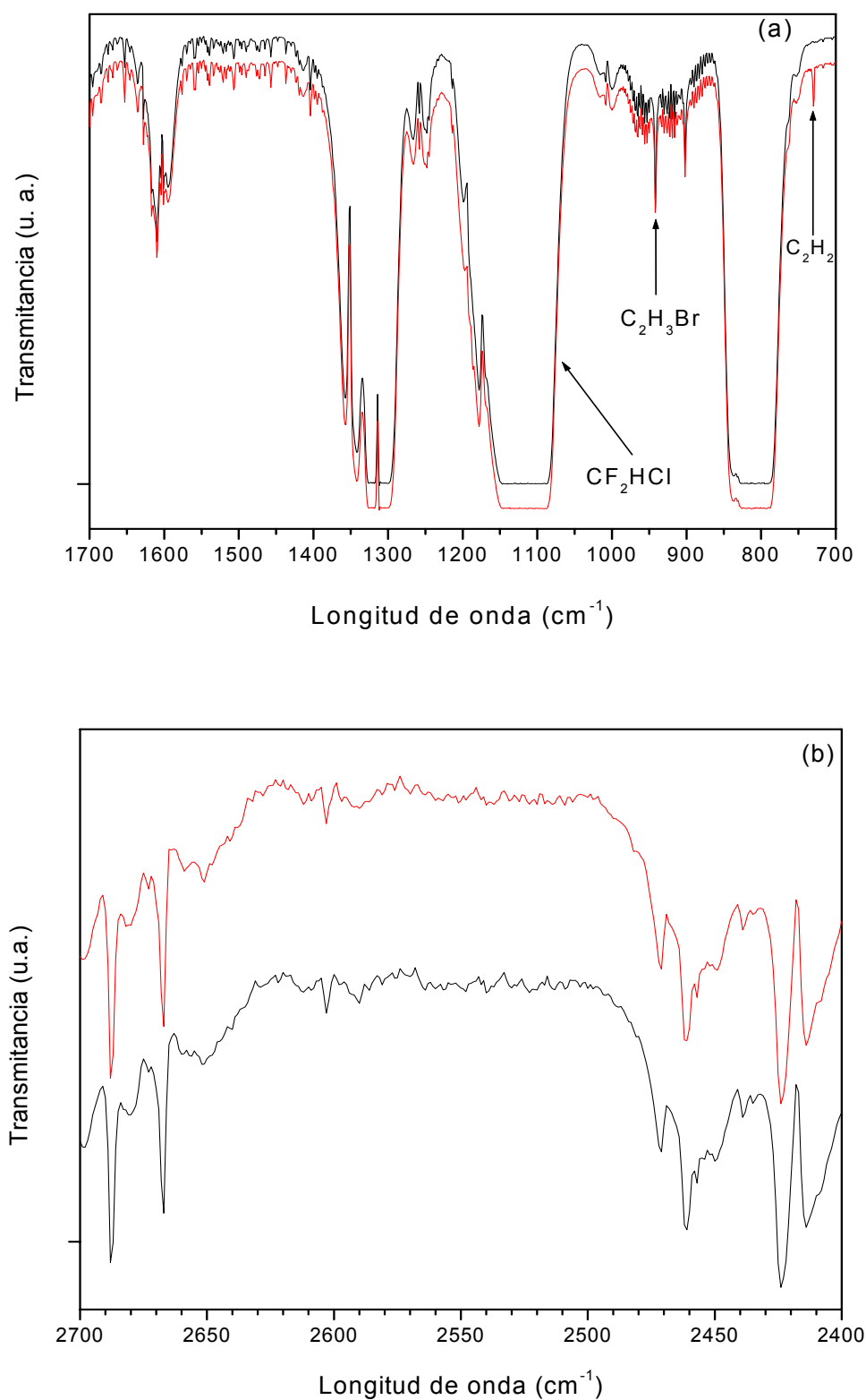
disociado un 7%. El acetileno que se forma en la disociación del BrV puro, también se forma en presencia del CF<sub>2</sub>HCl, lo hemos identificado por la banda que aparece a 730 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo no hemos podido detectar las bandas en el intervalo 2400 cm<sup>-1</sup> – 2700 cm<sup>-1</sup> pertenecientes al HBr, **Figura IV.34(b)**, que se detectan en los casos anteriores. Pensamos que en este caso también se forma HBr pero no ha sido posible su detección debido a la baja presión de la muestra y al coeficiente de absorción del bromuro de hidrógeno. Por otra parte, en ningún caso hemos detectado disminución en las bandas relativas al difluoroclorometano ni la aparición de C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> [Nie50] que es un producto típico de la disociación del CF<sub>2</sub>HCl, proveniente de la formación del CF<sub>2</sub>, lo que indica que, en nuestras condiciones experimentales, si aquél se disocia lo hace en una proporción no detectable por nuestro espectrofotómetro. Hay que tener en cuenta que para que se disocie mediante absorción multifotónica infrarroja, el CF<sub>2</sub>HCl tendría que absorber más de 5 fotones infrarrojos dado que su cuasicontinuo se encuentra a 4000–5000 cm<sup>-1</sup> del nivel fundamental [Let89], y que la longitud de onda, seleccionada para la irradiación no es resonante con ninguno de los modos fundamentales del CF<sub>2</sub>HCl.

Hemos comprobado que en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV puro, en las mismas condiciones experimentales que las reseñadas anteriormente, éste sufre una disociación del 2 %. Comparando este resultado con el obtenido para la mezcla anterior, se deduce que la presencia de 10 hPa de CF<sub>2</sub>HCl induce un aumento en la disociación del BrV en un factor 3.5.

Comparando las absorbancias del acetileno formado tanto en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV puro como en presencia de 10 hPa de CF<sub>2</sub>HCl, hemos encontrado que para el BrV puro se forma un 25 % más de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. La ausencia de disociación del freón y la menor proporción de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> detectado en presencia de difluoroclorometano, sugieren que en este caso podrían tener lugar los caminos de excitación-disociación:



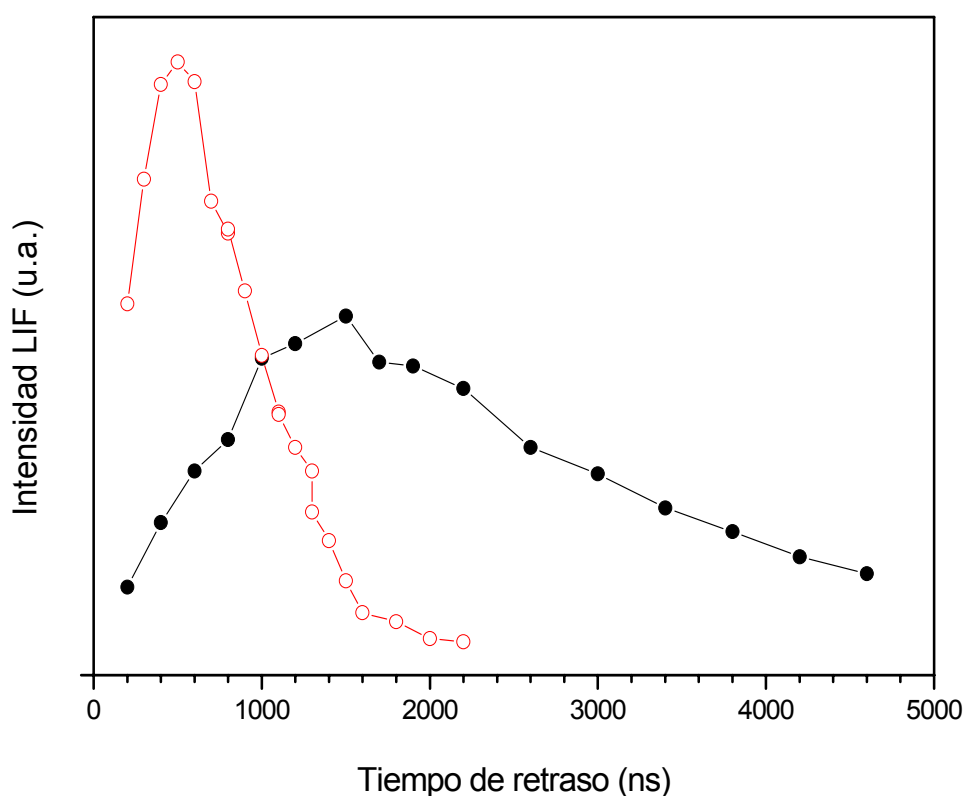
Donde el CF<sub>2</sub>HCl\* proviene de la ecuación [IV-30], como veremos después.



**Figura IV.34:** Espectro infrarrojo de una muestra de 0.5 hPa de BrV y 10 hPa de  $CF_2HCl$ . (–) Espectro antes de la irradiación. (–) Espectro después de ser irradiado con 750 pulsos láser infrarrojo.

**IV.3.1.8.1.2 Estudio en tiempo real. Cinética del  $C_2(a^3\Pi_u)$ .**

Se ha medido mediante LIF la variación de la población del estado  $a^3\Pi_u$ ,  $v = 0$  del  $C_2$  producido en la DMFIR en función del tiempo de retraso entre el láser de disociación y el de prueba. Las experiencias se han realizado utilizando una presión de 0.5 hPa de BrV y 10 hPa de  $CF_2HCl$ . El resultado puede verse en la **Figura IV.35**, en la que se presentan también los resultados obtenidos para el caso de BrV puro. En ella se observa que la intensidad de la señal de LIF, en presencia del freón, aumenta hasta alcanzar un máximo para un retraso de 500 ns, decreciendo rápidamente para tiempos superiores a 600 ns.



**Figura IV.35:** Intensidad LIF del  $C_2(a^3\Pi_u)$  formado en la DMFIR de: (●) 0.5 hPa de BrV puro y, (○) una mezcla de 0.5 hPa y 10 hPa de  $CF_2HCl$ .

Estos resultados son cualitativamente diferentes a los obtenidos cuando el gas buffer es el Ar y presentados en el **apartado IV.3.1.6**. Se vio allí que debido a la desexcitación rovibracional de los estados  $a^3\Pi_u$  con  $v>0$  formados en la disociación y que es inducida de manera muy efectiva por la presencia de Ar, se produce un retraso de 1.4  $\mu\text{s}$  en la aparición del máximo y que dicha desexcitación, junto con el *RHF* producido por el Ar, provoca un aumento de su intensidad en un factor 29 para 0.16 hPa de BrV y de 6 para 0.5 hPa respecto al obtenido en el caso de BrV puro. En el caso de la utilización del  $\text{CF}_2\text{HCl}$  como gas baño, el tiempo del máximo de la intensidad de la señal LIF del  $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$  se adelanta 1  $\mu\text{s}$  con respecto al obtenido en la DMFIR del BrV puro, y su intensidad aumenta en un factor 2, presentando además un decaimiento mucho más rápido. Estos resultados parecen indicar que ambos procesos se rigen por mecanismos diferentes.

Para estudiar la influencia del  $\text{CF}_2\text{HCl}$ , hemos realizado la DMFIR del BrV a diferentes presiones de gas baño. En la **Figura IV.36** se representa la intensidad de la señal de LIF del estado ( $a^3\Pi_u$ ,  $v=0$ ) del  $\text{C}_2$  frente al tiempo de retraso entre el láser de fotólisis y el de prueba a diferentes presiones de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  presente en la célula de disociación. En la misma figura se inserta la subida de las curvas normalizadas al máximo para una mejor visualización. Las experiencias se han realizado para una presión constante de BrV de 0.5 hPa. Como se ve en dicha gráfica, la intensidad de la señal de LIF del estado  $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$ , para todas las presiones de gas buffer, aumenta con respecto a la obtenida para el BrV puro. El máximo de la curva aumenta con la presión de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  hasta una presión de 4 hPa, disminuyendo para presiones mayores, pero siendo siempre superior al de la curva obtenida para el caso de BrV puro. Se observa también en la **Figura IV.36** que la velocidad de producción aumenta con la presión de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  hasta 8 hPa y que el tiempo al que aparece el máximo disminuye con la presión del gas baño, estando adelantado, en todos los casos respecto al de la curva correspondiente al de la curva de BrV puro. En el rango de presiones estudiado, se verifica que el producto  $P \cdot \tau$ , donde  $P$  es la presión de difluoroclorometano y  $\tau$  el tiempo del máximo a dicha presión, tiene un valor comprendido entre 2 y 5.32  $\mu\text{s} \cdot \text{hPa}$  lo que indica que existe un proceso de transferencia  $V-V'$  tal como explicamos en el **apartado IV.2.4**. Este proceso de transferencia de energía vibracional ha de tener lugar entre moléculas de BrV excitadas y moléculas no excitadas de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  y da lugar a un aumento en la disociación del BrV observado por FTIR y a un aumento en la producción del  $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$  observado por LIF.



Todo ello podría interpretarse como la existencia de un cuello de botella vibracional en el proceso de absorción de fotones infrarrojos por parte del BrV. Mediante la transferencia de energía V-V' el BrV se desexcitaría a su nivel fundamental volviendo a ser resonante con la radiación láser, lo que induciría un aumento en el rendimiento de la disociación y en el C<sub>2</sub> formado. Sakka y colaboradores estudiaron la DMFIR del CClF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl en presencia del gas CF<sub>2</sub>HCl. Cuando irradian la mezcla con una frecuencia 970 cm<sup>-1</sup> resonante con un modo de las dos moléculas, el rendimiento de la disociación aumenta debido a la transferencia intermolecular de energía vibracional, de tal manera que el cuello de botella anarmónico de la molécula padre (CClF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl) se sobrepasa [Sak92].

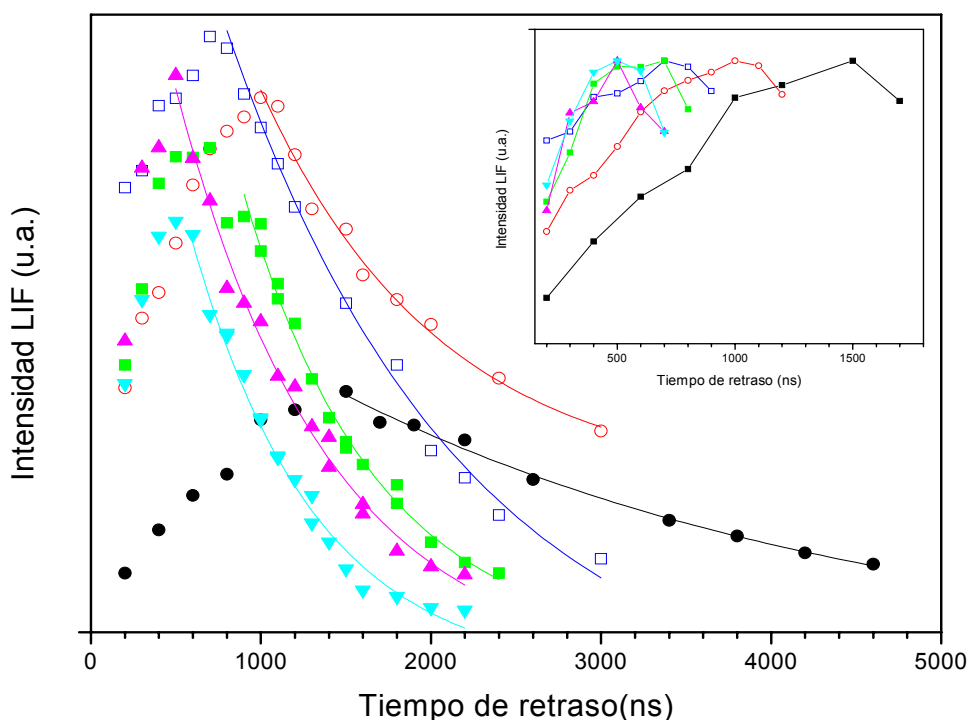
Esta transferencia de energía es posible debido a que el CF<sub>2</sub>HCl tiene dos bandas de combinación  $\nu_5+\nu_9$  y  $\nu_7-\nu_6$ , a 960 y 924 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [Mcl82] [Wei58]. Estas dos bandas están próximas ( $\pm 20$  cm<sup>-1</sup>) al modo  $\nu_5$  del BrV (940.56 cm<sup>-1</sup>) que es excitado por el láser de CO<sub>2</sub>. En los procesos de DMFIR la frecuencia del modo excitado se desplaza a frecuencias más bajas, es decir hacía el rojo, respecto al espectro de absorción lineal. La razón de este efecto está en la anarmonicidad del modo resonante con la radiación y en las altas intensidades utilizadas, que aumentan la probabilidad de absorción para longitudes de onda fuera de las bandas del espectro lineal. Como ejemplo podemos citar los estudios realizados en la banda  $\nu_3$  del SF<sub>6</sub> mediante técnicas de doble irradiación [Amb76]. En nuestro caso la banda  $\nu_5$  del BrV se aproxima a la banda  $\nu_7-\nu_6$  del CF<sub>2</sub>HCl, facilitando por tanto, el proceso de transferencia de energía. Además una diferencia de 20 cm<sup>-1</sup> entre el modo  $\nu_5$  del BrV y los modos mencionados del difluoroclorometano no es demasiado alta, pues se han observado transferencias de energía V-V' entre modos del CF<sub>2</sub>HCl con diferencias en número de ondas de hasta 90 cm<sup>-1</sup> [Let89].

Estos resultados se pueden escribir mediante las vías de excitación y disociación:



donde  $\text{BrV}^*$  representa las moléculas de BrV que resultan excitadas en el proceso de DMFIR pero que no han alcanzado la energía suficiente para disociarse formando acetileno excitado.

Otra vía posible, aunque menos probable, que contribuiría al aumento de la disociación sería la transferencia de energía vibracional mediante colisiones entre moléculas de difluoroclorometano y BrV, ambas excitadas vibracionalmente, resultando una sobreexcitación de las moléculas del BrV que se disocian directamente.



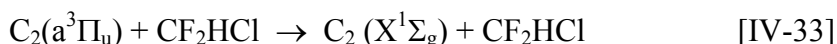
**Figura IV.36:** Intensidad de LIF del  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$  frente al tiempo de retraso entre láser de  $\text{CO}_2$  y el láser de prueba para una concentración de 0.5 hPa de BrV añadiendo diferentes presiones de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ . (●) 0 hPa de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ ; (○) 2 hPa de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ ; (□) 4 hPa de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ ; (■) 6 hPa de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ ; (▲) 8 hPa de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ ; (▼) 10 hPa de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ . Las líneas son el ajuste indicado en el texto.

El adelanto temporal del máximo de la intensidad de la señal LIF del  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$  mencionado anteriormente, que no queda justificado por la transferencia  $\text{V}-\text{V}'$ , junto con el aumento de la velocidad de decaimiento que se observa en la **Figura IV.36** conforme se incrementa la presión de difluoroclorometano, podrían indicar que la

disminución de la señal del  $C_2$  al aumentar la presión del  $CF_2HCl$  por encima de 4 hPa es debida, o bien, a una reacción de recombinación:



o a un cruce entre los sistemas  $a^3\Pi_u$  y  $X^1\Sigma_g$  del  $C_2$ , inducido por colisiones con el difluoroclorometano:

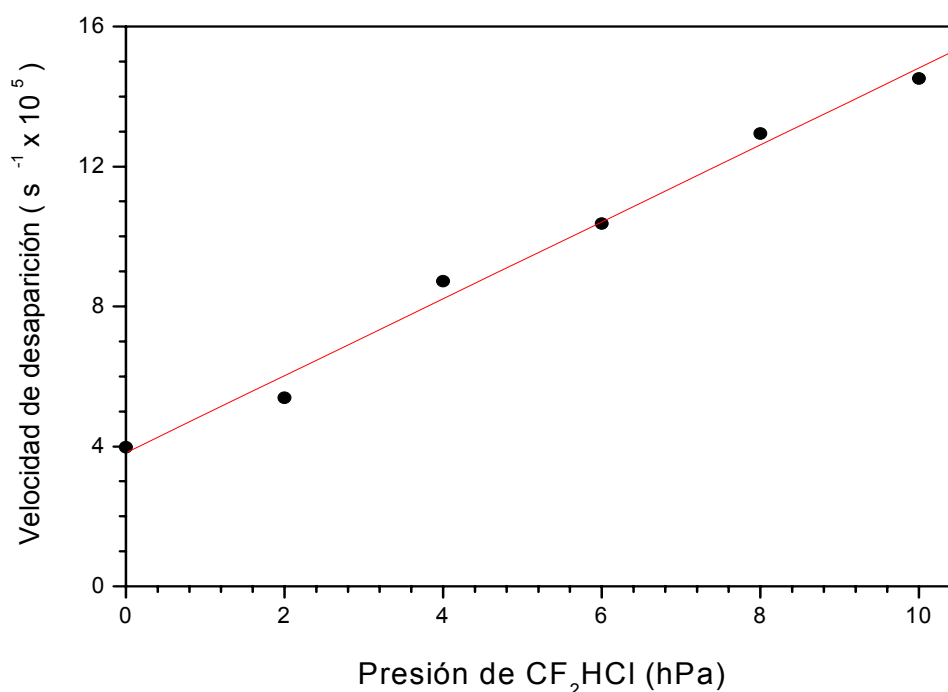


Se ha demostrado que los procesos de cruzado colisional entre estados son significativos cuando están involucradas colisiones con moléculas monoatómicas pesadas (por ejemplo Kr, Xe) [Rei80a] [Rei80b]. Los trabajos de Huang y coautores [Hua04b] son conscientes de este efecto, es decir que los procesos colisionales que inducen cruzado de sistemas son mucho más débiles que las reacciones del  $C_2(a^3\Pi_u)$  con especies pequeñas conteniendo azufre. Se ha descrito también, que la desaparición del  $C_2(a^3\Pi_u)$  en presencia de hidrocarburos halogenados se realiza principalmente a través de reacciones químicas [Rei80a] [Rei80b]. En nuestro caso, si efectivamente el proceso de desaparición del  $C_2(a^3\Pi_u)$  es mediante una reacción química con el  $CF_2HCl$ , los productos formados deberían haberse identificado mediante la espectroscopia FTIR, junto con una disminución del difluoroclorometano presente en la célula. Estos efectos no han sido detectados como hemos indicado anteriormente. Se puede hacer una estimación de la cantidad de  $CF_2HCl$  que reaccionaría con el  $C_2(a^3\Pi_u)$ . Según se ha indicado más arriba, después de 750 disparos a la mezcla de 0.5 hPa de BrV y 10 hPa de  $CF_2HCl$ , la cantidad de BrV disociado resultó ser un 7 %, es decir, 0.035 hPa. Si suponemos que 2 moléculas de BrV disociadas dan lugar a una de  $C_2(a^3\Pi_u)$ , lo que evidentemente está sobrevalorado, serían 0.018 hPa la presión de  $C_2(a^3\Pi_u)$  formada. En el supuesto de que todo el  $C_2$  reaccionara con el difluoroclorometano, supondría una disminución del 0.18 % en la presión de éste y por consiguiente en la intensidad de sus bandas, lo que no es posible detectar en nuestras condiciones experimentales, tal como hemos comprobado experimentalmente.

Ahora bien, si en el proceso de desaparición intervienen colisiones binarias, el decaimiento de las diferentes curvas de la **Figura IV.36** se debe ajustar a una función exponencial del tipo  $y(t)=y_0 + Ae^{-t/\tau}$ , donde  $1/\tau$  es la velocidad de desaparición del

$C_2(a^3\Pi_u)$ . Nosotros hemos ajustado todas las curvas a dicha expresión obteniendo el ajuste que se muestra en dicha figura, confirmando que la desaparición del  $C_2$  se realiza a través de colisiones binarias. Un comportamiento similar ha sido encontrado en la desaparición del  $C_2(a^3\Pi_u)$  en presencia de  $C_2H_2$  [Oka87] y con otros hidrocarburos [Rei80b].

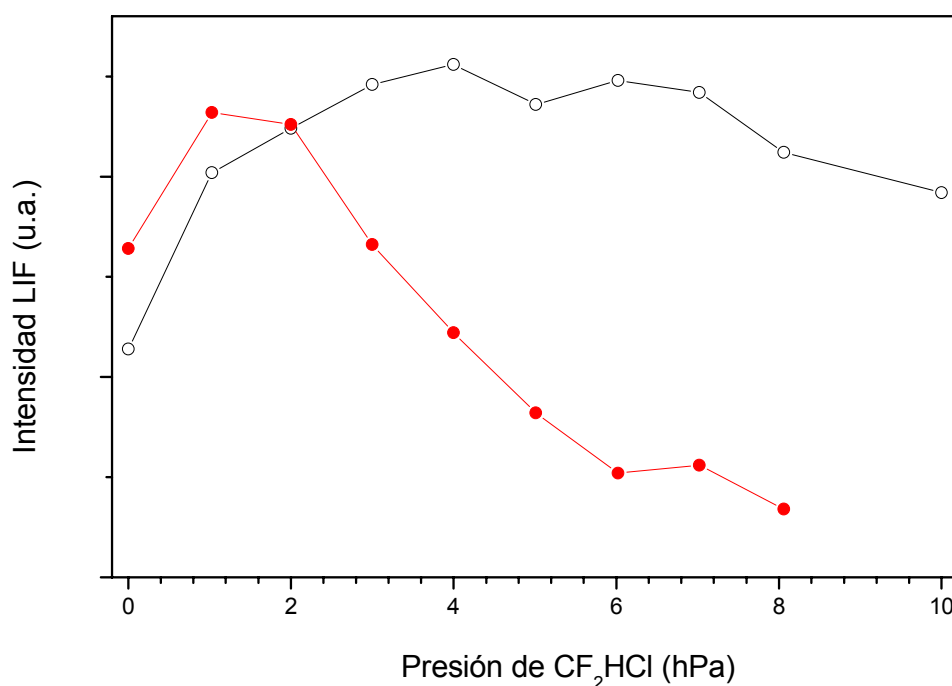
Los ajustes exponenciales nos suministran la velocidad de desaparición ( $1/\tau$ ) del  $C_2$  para todas las presiones de difluoroclorometano consideradas. La representación de dichas velocidades frente a la presión, **Figura IV.37**, es lineal, mostrando que las colisiones binarias que tienen lugar son entre el  $C_2$  y el  $CF_2HCl$ , y la pendiente obtenida nos suministra la constante de velocidad para este proceso, resultando ser de  $k = 4.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ . Este valor es comparable al obtenido para la reacción de  $C_2(a^3\Pi_u)$  con  $O_2$  ( $3.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$  [Fil79b]) ( $3.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$  [Pár06]) y con el  $C_2H_6$  ( $1.25 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ ) [Hua04b] y un orden de magnitud más pequeño que el encontrado para la reacción del  $C_2(a^3\Pi_u)$  con el  $C_2H_2$  ( $6.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ ) [Oka87].



**Figura IV.37:** Velocidad de desaparición del  $C_2(a^3\Pi_u)$  para diferentes presiones del  $CF_2HCl$ .

Como hemos visto el efecto de la adición de diferentes presiones de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  a 0.5 hPa de BrV induce dos procesos distintos en la DMFIR de ésta molécula que modifican en sentido contrario la concentración de  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$  producida. Mientras la transferencia de energía vibracional  $V-V'$  entre ambas moléculas produce un aumento de dicha concentración, la subsiguiente reacción de esta especie con el difluoroclorometano presente tiende a disminuirla. Resultan, pues, dos procesos competitivos que, dependiendo del tiempo transcurrido desde la disociación, predomina uno u otro. Esto puede verse en la **Figura IV.38**, donde hemos representado la intensidad LIF de dicha especie producida en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV en presencia de diferentes presiones de difluoroclorometano y a dos tiempos distintos desde el inicio de la disociación. Como puede verse el proceso de transferencia de energía vibracional resulta predominante a tiempos cortos (500 ns) hasta una presión de 4 hPa de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ , para presiones mayores la competencia entre ambos procesos resulta en una pequeña disminución en la intensidad LIF. Sin embargo, cuando se mide esta intensidad a tiempos más largos (1400 ns) es el proceso de reacción entre el  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$  y el  $\text{CF}_2\text{HCl}$  el que resulta dominante incluso a presiones pequeñas.

Hemos calculado los tiempos de vida de las señales LIF del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$  correspondientes a los experimentos representados en la **Figura IV.38**. Hemos encontrado valores diferentes en las vidas calculadas a los tiempos de retardo de 500 y 1400 ns. Por ejemplo, para una presión de 4 hPa de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  añadido a 0.5 hPa de BrV, los tiempos de vida calculados han sido 78 y 59 ns para estos tiempos de retardo respectivamente. Nosotros pensamos que esta diferencia es debida a la diferente presión efectiva de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  que ve el  $\text{C}_2$  a cada tiempo de retardo, siendo por tanto más representativa las calculadas a 1400 ns como tiempo de retardo, debido a que los procesos de formación y recombinación del  $\text{C}_2$  están prácticamente completados. Utilizando las vidas obtenidas para este tiempo de retardo, hemos obtenido una constante de desactivación del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$  con el difluoroclorometano de  $k = 5.84 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , valor que concuerda con la constante de desactivación del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$  con el BrV (**apartado IV.3.1.5**), el metano y el etano [Smi05], por el contrario el Ar, tal y como hemos visto anteriormente (**apartado IV.3.1.6**), no relaja el  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g, v=0)$  al nivel electrónico fundamental  $\text{a}^3\Pi_u$ .



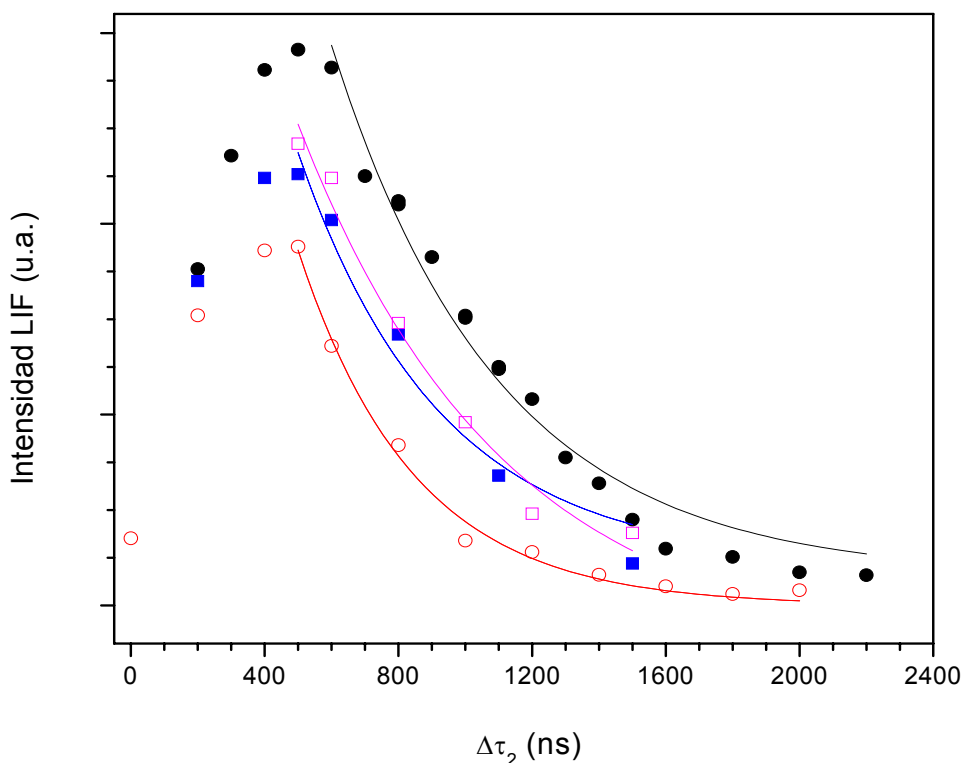
**Figura IV.38:** Intensidad LIF del  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$  obtenida en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV en presencia de diferentes concentraciones de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ , para dos diferentes tiempos de retardo entre el láser de fotólisis y láser de prueba. (○) 500 ns; (●) 1400 ns.

#### IV.3.1.8.2 ESTUDIO CON IRRADIACIÓN DICROMÁTICA INFRARROJA.

##### *IV.3.1.8.2.1 Efecto del calentamiento del $\text{CF}_2\text{HCl}$ en la producción del $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ .*

En este apartado describimos los resultados obtenidos en la irradiación dicromática del sistema BrV /  $\text{CF}_2\text{HCl}$ , irradiando previamente el freón para producir su calentamiento e inducir la transferencia de energía al BrV, ver **Figura IV.33**. Hemos empleado una mezcla en las mismas proporciones que en las experiencias llevadas a cabo con irradiación monocromática, esto es, 0.5 hPa de BrV y 10 hPa de  $\text{CF}_2\text{HCl}$ . Hemos empleado un haz colimado de calentamiento de tal manera que toda la zona de

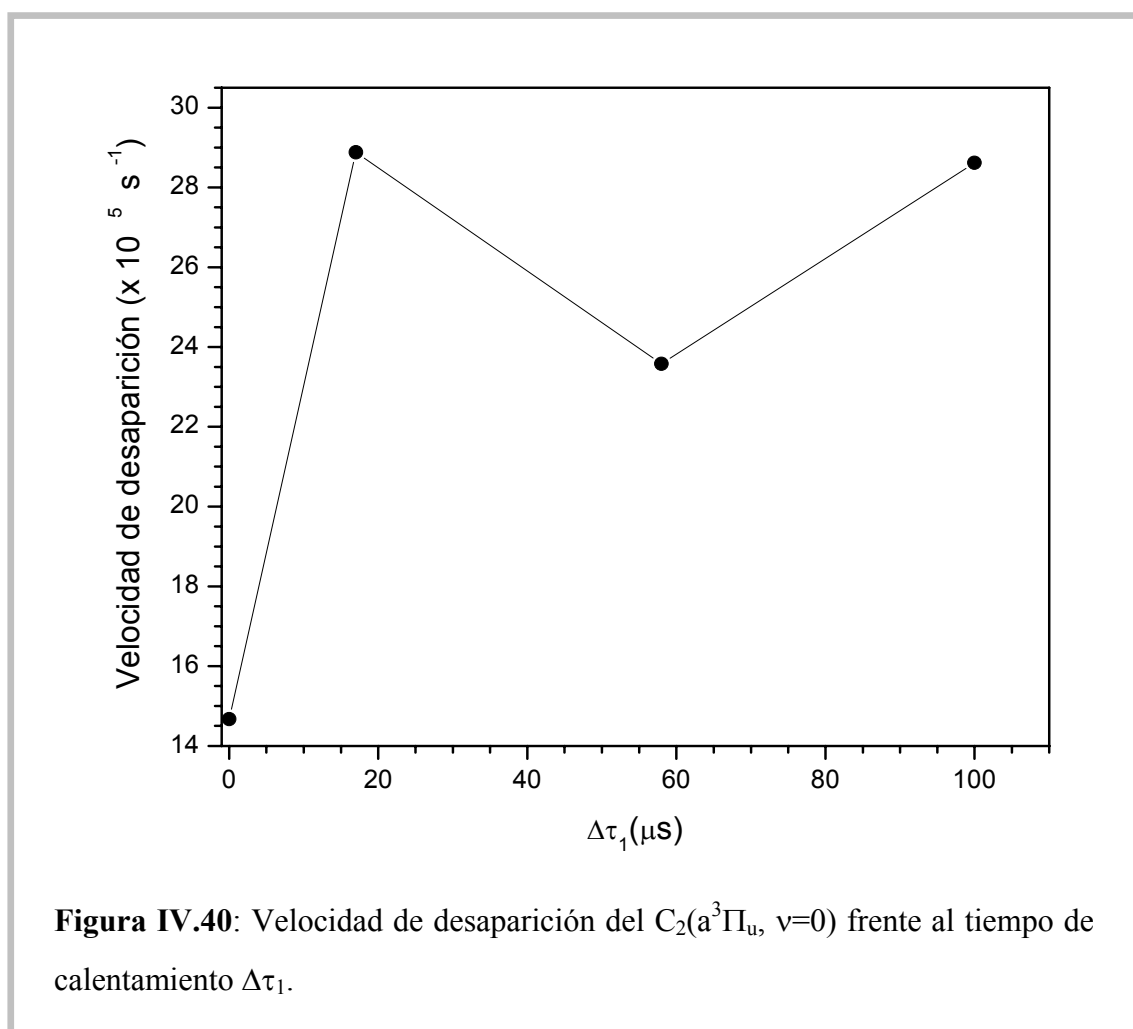
irradiación es homogéneamente calentada. La fluencia del láser de calentamiento ( $\approx 1.85 \text{ J. cm}^{-2}$ ) se eligió de forma que para 20 hPa de freón y tras 60 disparos no se apreciaba disociación según la espectroscopia infrarroja. La fluencia del láser de fotólisis fue la misma que en las experiencias anteriores.



**Figura IV.39:** Intensidad LIF del  $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$  obtenido en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV en presencia de 10 hPa de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  frente al tiempo de prueba  $\Delta\tau_2$  entre el láser de fotólisis y de prueba, para diferentes tiempos de calentamiento  $\Delta\tau_1$  entre los láseres IR. El proceso para un solo láser de  $\text{CO}_2$  también se muestra. (●) Irradiación monocromática IR; (○) 17  $\mu\text{s}$ ; (■) 58  $\mu\text{s}$ ; (□) 100  $\mu\text{s}$ .

En la **Figura IV.39** se muestra la intensidad LIF del  $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$  producido en la disociación frente al tiempo de prueba  $\Delta\tau_2$  y para valores del tiempo de calentamiento de 17, 58 y 100  $\mu\text{s}$ . El máximo de las curvas aparece a 500 ns para los tres tiempos de calentamiento. Hemos verificado que el producto  $P \cdot \tau$ , tiene un valor de 5 hPa. $\mu\text{s}$  valor que coincide con el obtenido en los experimentos de DMFIR en presencia de  $\text{CF}_2\text{HCl}$

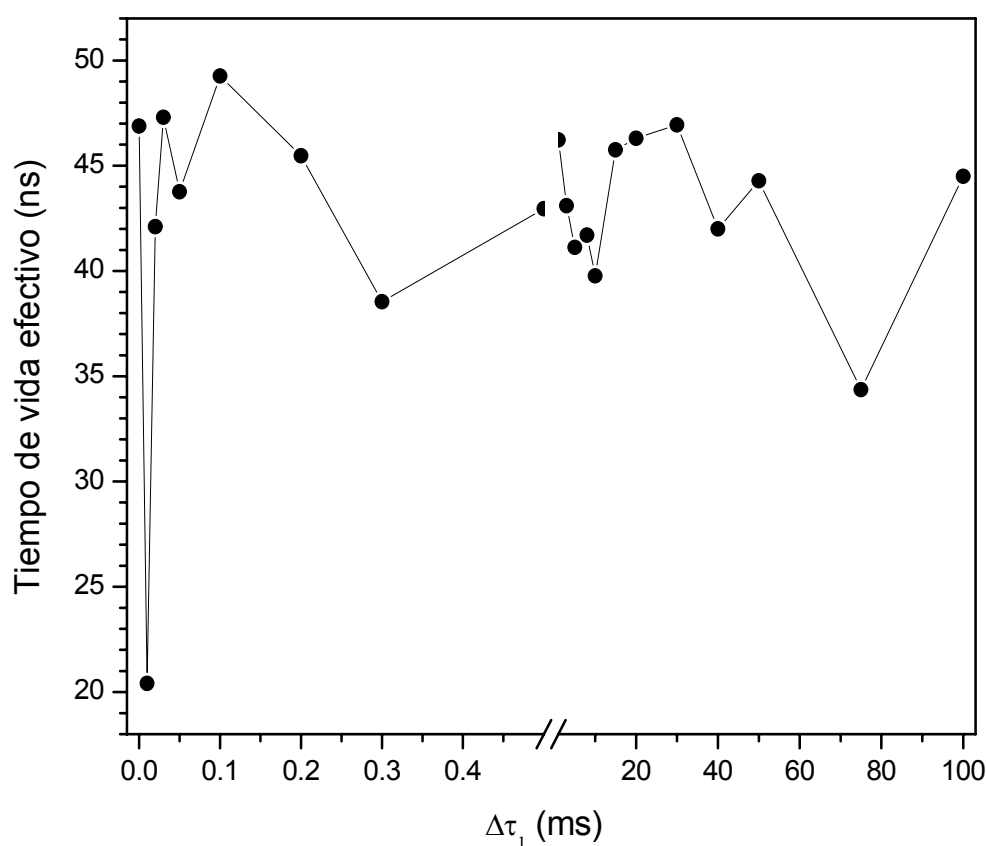
irradiando con un sólo láser. Hemos comprobado que cuando se usa irradiación dicromática siempre la intensidad del  $C_2$  formado es menor que la obtenida con irradiación monocromática, para todos los tiempos  $\Delta\tau_1$  y  $\Delta\tau_2$  utilizados. De los ajustes a una función del tipo monoexponencial de las curvas obtenidas en la **Figura IV.39** hemos calculado la velocidad de desaparición ( $1/\tau$ ) del estado  $a^3\Pi_u, v = 0$  para los tres valores de calentamiento reseñados más arriba y para el caso de irradiación monocromática. Estos resultados se muestran en la **Figura IV.40**, como puede verse para los valores de tiempo de calentamiento empleados la velocidad de desaparición del estado  $a^3\Pi_u$  es siempre mayor que la obtenida para el caso de la disociación con el freón frío.



Por otra parte hemos calculado los tiempos de vida efectivos de las señales LIF producidas en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV en presencia de 10 hPa de  $CF_2HCl$



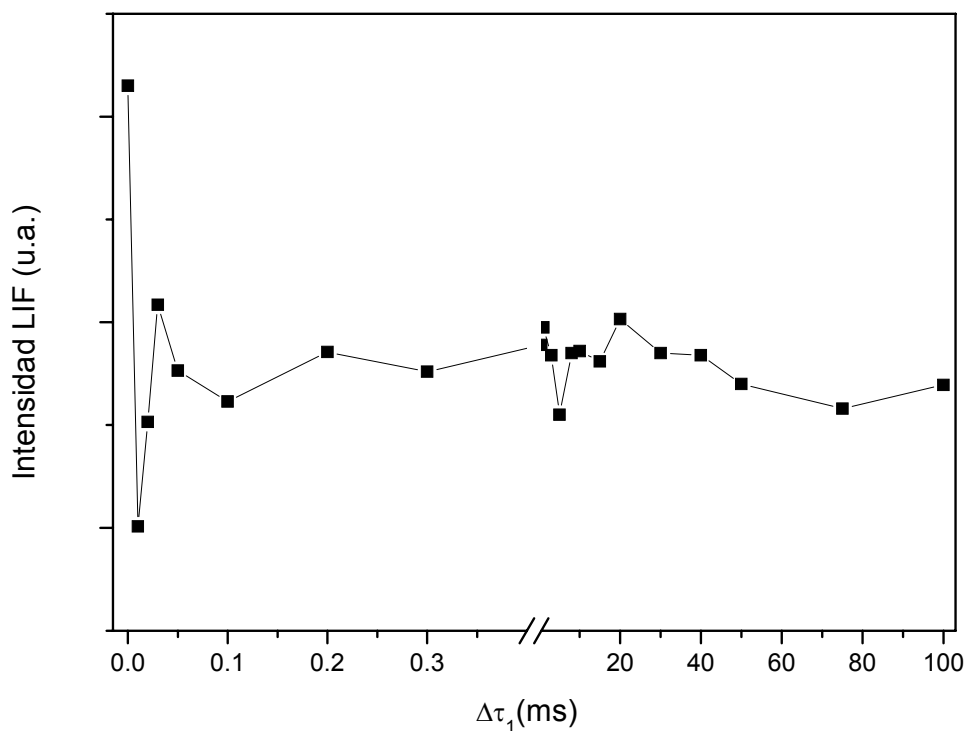
empleando irradiación dicromática. En la **Figura IV.41** representamos estos tiempos de vida, fijando el tiempo de prueba en 1400 ns, frente al tiempo de calentamiento. Como puede verse el tiempo de vida del estado  $d^3\Pi_g$  del  $C_2$  sufre una brusca variación en los estados iniciales de calentamiento del gas freón para posteriormente oscilar hasta un valor estable  $43.5 \pm 6$  ns que es del mismo orden que al valor de la vida en el caso del freón sin calentar. Hemos comprobado que la brusca caída inicial aparece también para otros tiempos de prueba.



**Figura IV.41:** Tiempo de vida efecto del  $C_2(d^3\Pi_g)$  obtenido en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV y 10 hPa de  $CF_2HCl$  frente al tiempo de calentamiento  $\Delta\tau_1$  para un tiempo de prueba de 1400 ns.

En la **Figura IV.42** damos la intensidad LIF obtenida, fijando el tiempo de prueba a 1400 ns y variando el tiempo  $\Delta\tau_1$ , es decir, el grado de calentamiento de la molécula difluoroclorometano. Como puede verse, el valor de la intensidad de la señal

sufre una fluctuación en los tiempos iniciales, presentando una caída hasta  $\approx 10 \mu\text{s}$ , para posteriormente tomar un valor estacionario desde  $100 \mu\text{s}$  hasta al menos  $100 \text{ ms}$ .

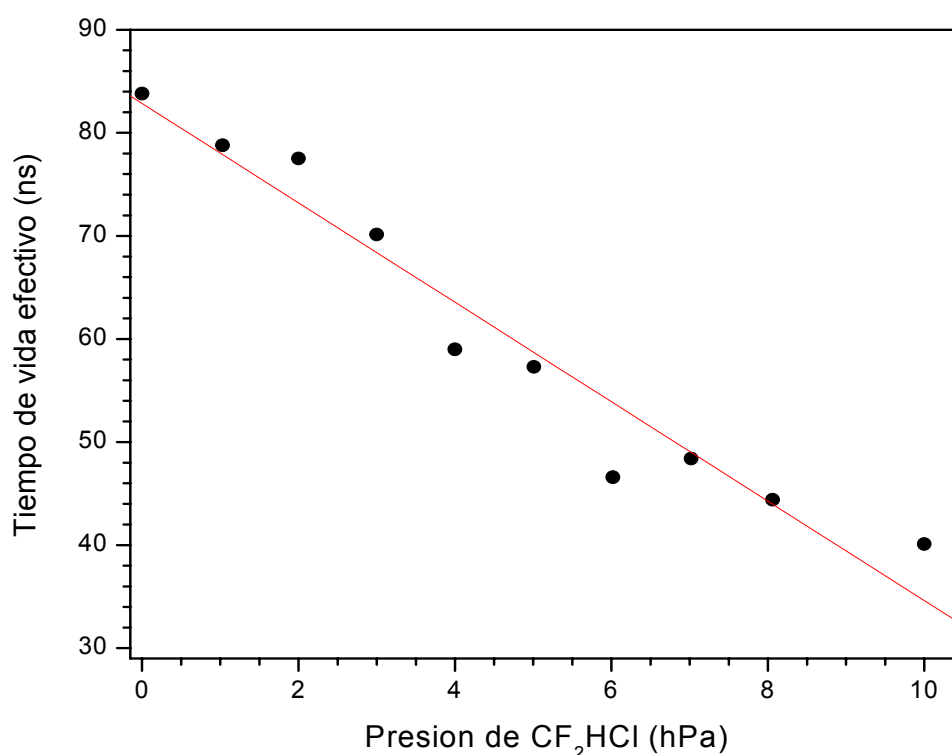


**Figura IV.42:** Intensidad LIF del  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$  obtenida en la DMFIR de  $0.5 \text{ hPa}$  de BrV en presencia de  $10 \text{ hPa}$  de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  frente al tiempo de calentamiento  $\Delta\tau_1$ , para un tiempo de prueba de  $1400 \text{ ns}$ .

De los resultados obtenidos deducimos que el aumento de la señal de  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ , inducido por la presencia de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  respecto al producido en el caso de BrV puro, es menor cuando el freón es calentado previamente que cuando permanece frío. Este efecto, tal como se ve en la **Figura IV.42**, se hace patente al menos hasta  $100 \text{ ms}$ , indicando que el freón tarda en enfriarse más que este tiempo. El efecto de ruptura del cuello de botella vibracional del BrV a causa de la transferencia V-V' con el freón, explicada en el **apartado IV.3.1.8.1.2**, parece ser menos efectivo cuando el freón está excitado vibracionalmente. Este efecto es de esperar si el grado de excitación alcanzado por las moléculas de freón es comparable al nivel vibracional del BrV en el que se manifiesta el cuello de botella, lo que impedirá la transferencia de energía. Además, el

aumento de la velocidad de recombinación del  $C_2(a^3\Pi_u)$  con el freón caliente respecto al que tiene lugar con el freón frío, tal como vimos en las **Figuras IV.39 y IV.40**, podría justificar también una disminución de la señal de  $C_2(a^3\Pi_u)$  en el primer caso respecto al segundo.

Por otra parte, la irradiación resonante del difluoroclorometano producirá una variación de la energía traslacional del sistema, lo que se reflejará en un cambio de la presión en la zona irradiada que se reflejará en un cambio en la intensidad y en el tiempo de vida del estado  $d^3\Pi_g$  del  $C_2$ .

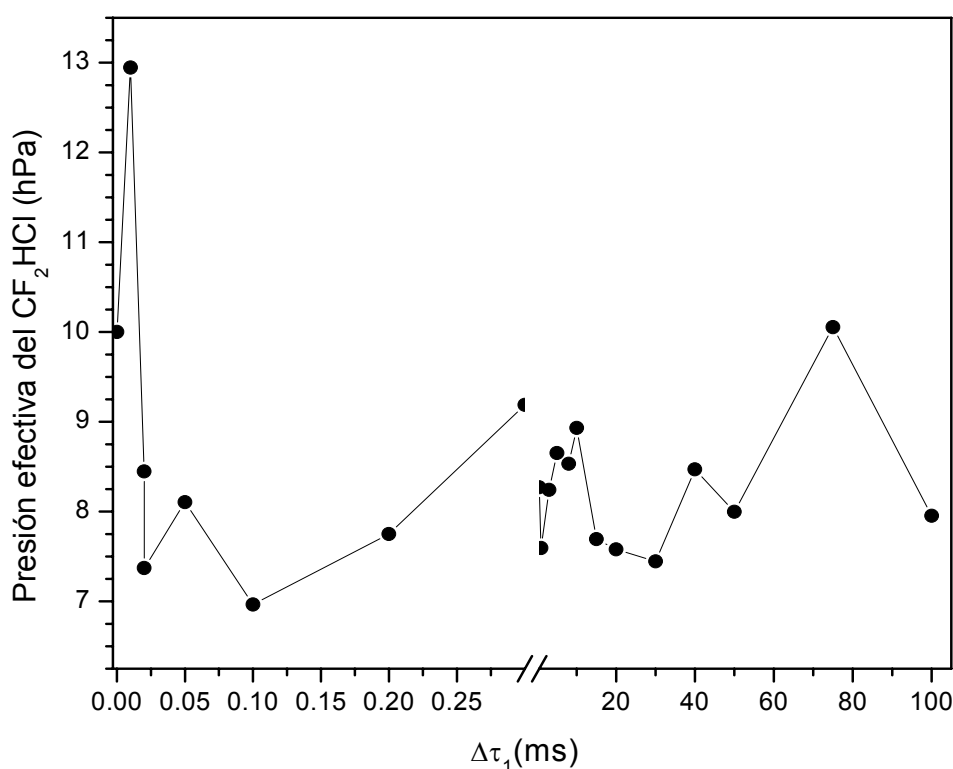


**Figura IV.43:** Tiempo de vida efectivo del  $C_2(d^3\Pi_g)$  obtenido en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV frente a la presión de  $CF_2HCl$  para un tiempo de prueba de 1400 ns y empleando irradiación monocromática IR.

Para comprobar este efecto hemos estimado la variación de la presión efectiva que ocurre en la célula de fotólisis de la siguiente manera. A partir de los tiempos de vida de la **Figura IV.41** y utilizando los obtenidos en la irradiación monocromática para diferentes presiones de  $CF_2HCl$  (**Figura IV.43**), encontramos el valor correspondiente

de la presión en la zona de prueba para cada tiempo de calentamiento. Los valores obtenidos están representados en la **Figura IV.44**. Como puede observarse hay una subida en la presión efectiva hasta 13 hPa a un tiempo de calentamiento de 10  $\mu$ s, seguido de una bajada hasta aproximadamente 7.4 hPa a 20  $\mu$ s. Posteriormente se aprecia un comportamiento oscilatorio.

El calentamiento originado por el haz del láser de calentamiento produce un aumento muy rápido en la temperatura y la presión en los gases presentes en el volumen irradiado. La temperatura alcanzada viene determinada por el número de fotones absorbidos y la capacidad calorífica de los gases presentes en el volumen calentado. Después del calentamiento, ondas de expansión y de compresión se originan hacia y desde el centro de la célula, respectivamente. Los efectos de este comportamiento han sido descritos en sistemas de características similares a los nuestros [Fai83] [Hei95].



**Figura IV.44:** Presión de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  efectiva en la célula de fotólisis frente al tiempo de calentamiento para una presión de mezcla de 0.5/10 hPa, y para un tiempo de prueba de 1400 ns.

En particular, el grupo de Crosley propuso un modelo para simular la dinámica de los gases en la célula de fotólisis [Fai83]. Este modelo está basado en la resolución numérica de la propagación de una onda en un medio material. Los autores estudiaron el comportamiento de la densidad de las especies presentes en la célula frente al tiempo. Para una célula de características similares a la nuestra, encontraron tres zonas bien marcadas y de diferente comportamiento en la densidad. Una fuerte bajada en la densidad en los tiempos iniciales debida a la onda expansiva, seguida de un pequeño aumento provocado por la llegada de la onda de expansión reflejada. A tiempos mayores ocurren unas pequeñas fluctuaciones de la densidad, que en este caso se restaura a su valor inicial. Resultados similares fueron obtenidos por Heinrich y colaboradores [Hei95]. El comportamiento de la presión que se observa en **la Figura IV.44** concuerda cualitativamente con el indicado por estos autores.

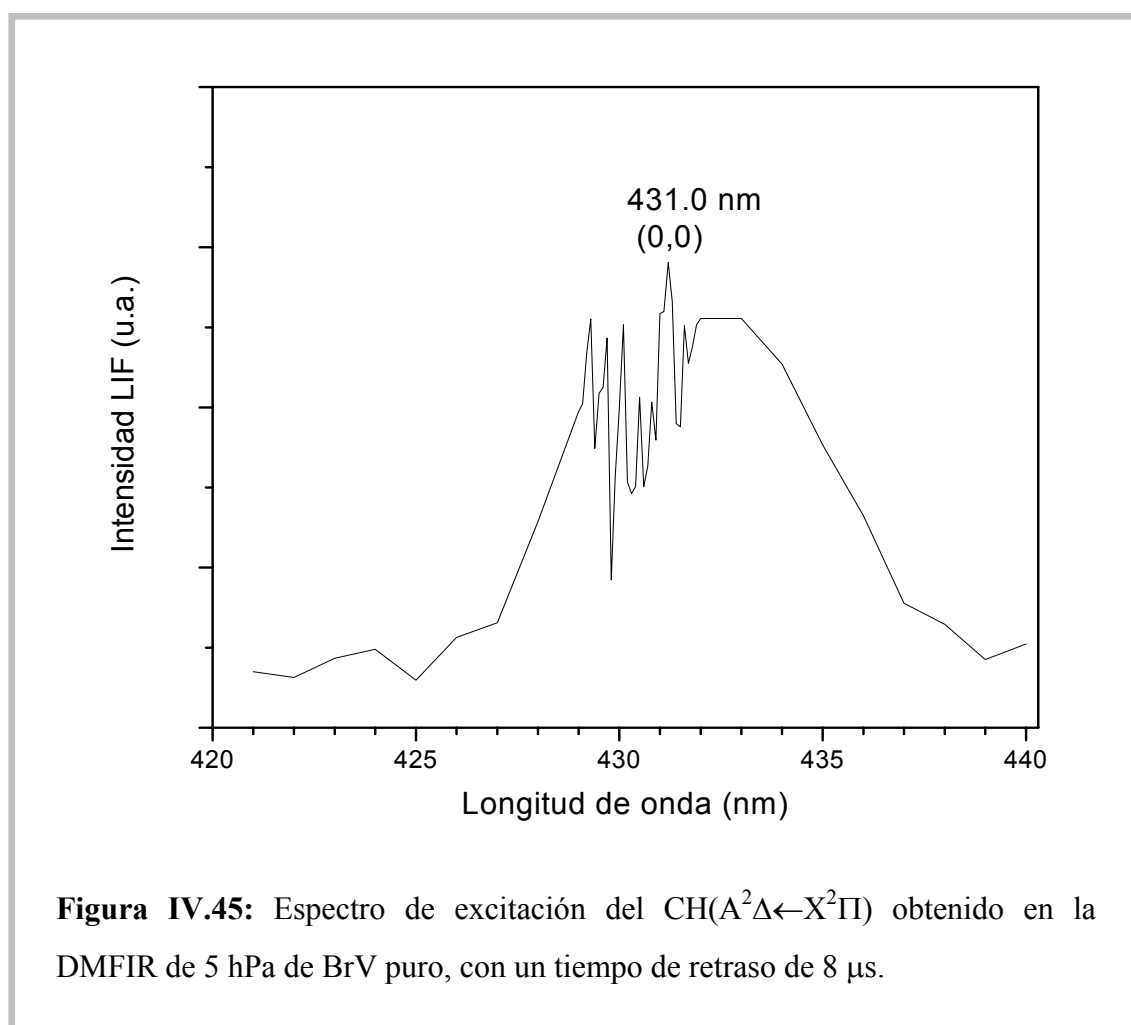
En resumen, la contribución de la más rápida recombinación de las especies  $C_2(a^3\Pi_u)$  y  $CF_2HCl$  caliente, junto con la posible menor transferencia V-V' en estas condiciones y las oscilaciones de presión producidas por el efecto del calentamiento, justifican la disminución de la intensidad de la señal LIF del  $C_2(a^3\Pi_u)$  en presencia del freón calentado (irradiación dicromática) respecto a cuando el freón permanece frío (irradiación monocromática).

### IV.3.2 ESTUDIO DEL $CH(X^2\Pi)$ .

#### IV.3.2.1 ESPECTRO DE EXCITACIÓN.

Hemos indicado en el **apartado IV.1.2** que, en el espectro de emisión de LEV obtenido tras irradiar 4.25 hPa de BrV con pulso largo, aparecen unas bandas pequeñas centradas a 430 y 486 nm. Estas bandas podrían tener su origen en las transiciones vibracionales (0,0) y (0,1) de la especie  $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ . Para confirmar la presencia de dicha especie entre los productos de disociación asignados en el espectro de LEV, hemos llevado a cabo experimentos de LIF filtrando la señal de fluorescencia a 488 nm que corresponde a la transición (0,1) del  $CH(A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi)$ , y excitando la (0,0). Hemos verificado que las señales filtradas a  $488 \pm 5$  nm no están interferidas con ninguna emisión de bandas de Swan del  $C_2$ , y que cuando el tiempo de retraso entre el láser de prueba y el láser de fotólisis es menor que 6  $\mu s$  la intensidad LIF es muy pequeña y

sobrepuesta a una intensa señal de LEV. Por lo cual tuvimos que registrar el espectro de excitación, con un tiempo de retraso entre los láseres de 8  $\mu$ s y una presión de BrV de 5 hPa. Esta concentración relativamente alta fue elegida para obtener una señal LIF de CH( $X^2\Pi$ ) apreciable debido a que los factores de Franck–Condon del CH( $X^2\Pi$ ) son menores que los de Swan del  $C_2$ . En la **Figura IV.45** se muestra dicho espectro que presenta una banda ancha centrada a 431 nm y una estructura de bandas rotacionales. Hemos asignado la banda centrada a 431 a la transición ( $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ ,  $v=0$ ) del CH y las bandas rotacionales a la rama Q de la misma [Zac95] [Zac97] [Cas97a].



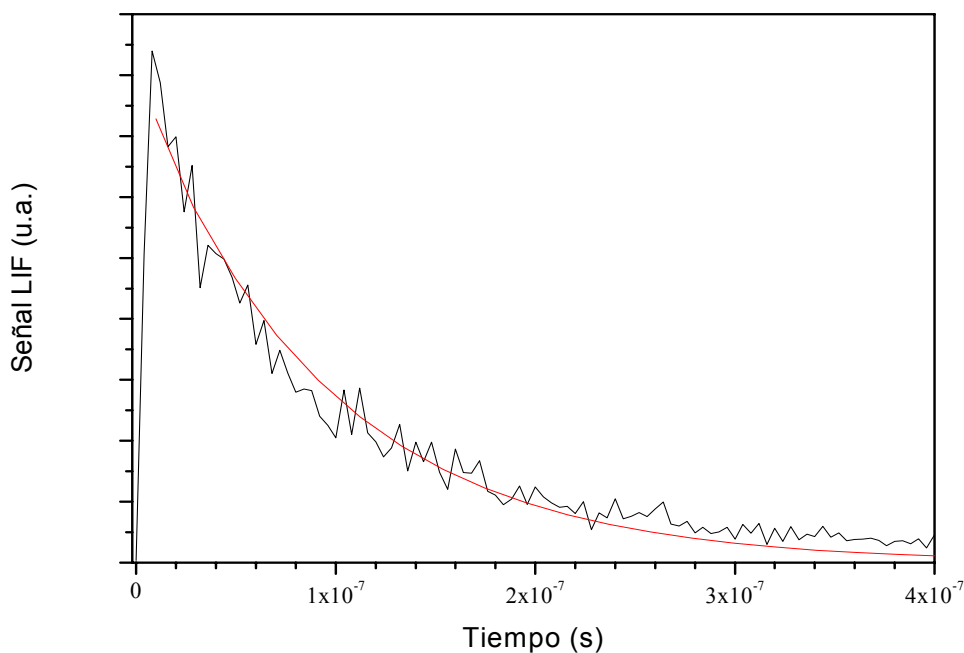
#### IV.3.2.2 PERFILES TEMPORALES DE LAS SEÑALES LIF.

Estudiando la evolución temporal de la intensidad LIF del CH( $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ ) cuando se varía el tiempo de retraso entre el láser de fotólisis y el láser de prueba,

hemos observado que la intensidad LIF de CH dura más de 90  $\mu\text{s}$ . Esto muestra que el tiempo de permanencia de esta especie es mayor en la zona de medida que en el caso del radical  $\text{C}_2$ , indicando igualmente que el  $\text{CH}(\text{X}^2\Pi)$ , a diferencia del  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ , tarda más en recombinarse. El solapamiento de las señales de LIF y la de LEV que ocurre antes de 6  $\mu\text{s}$  podría sugerir que, a diferencia de formación del fragmento  $\text{C}_2$ , la especie CH principalmente se forma electrónicamente excitada.

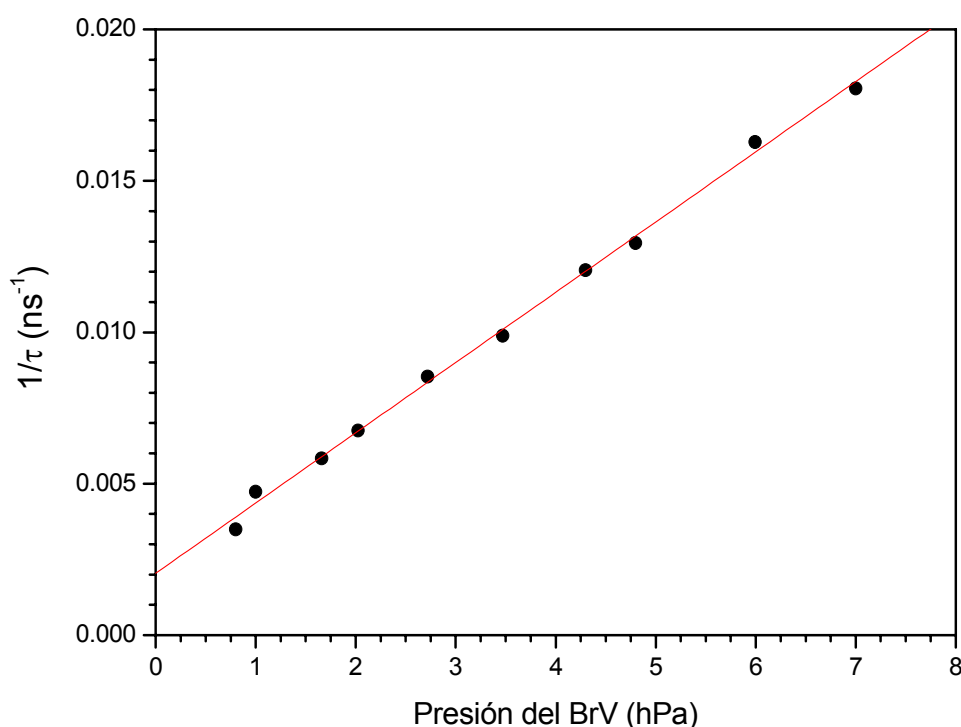
Hemos medido el decaimiento temporal del nivel  $v'$  de la transición ( $\text{A}^2\Delta \leftarrow \text{X}^2\Pi$ ) del CH excitando a 431 nm y recogiendo la fluorescencia utilizando un filtro interferencial centrado a 488 nm con 10 nm de ancho de banda.

La traza temporal que se da en la **Figura IV.46** representa una señal de  $\text{CH}(\text{A}^2\Delta \leftarrow \text{X}^2\Pi)$  obtenida en la DMFIR de 3.5 hPa de BrV. El decaimiento de esta señal se puede ajustar a una función exponencial.



**Figura IV.46:** Señal LIF del  $\text{CH}(\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi)$  obtenida en la DMFIR de 3.5 hPa del BrV. El ajuste monoexponencial del decaimiento se muestra también.

En la **Figura IV.47** representamos estos tiempos de vida utilizando una representación de Stern–Volmer simplificada. Hemos obtenido un tiempo de vida no colisional de 492 ns y, una velocidad de desactivación del CH con el BrV y los productos formados en la disociación para el nivel  $v=0$  de  $5.93 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \text{ molécula}^{-1} \text{ cm}^3$ . El tiempo de vida obtenido, 492 ns, coincide con los valores tabulados y descritos en la bibliografía. Un estudio teórico de estos tiempos de vida se recoge en [Lar83] y estudios comparativos en [Bar78] [Bek80] [Ran00] [Med02]. Martin y coautores [Luq92] obtuvieron un valor de desactivación del  $\text{CH}(A^2\Delta)$ , producido en la DMFUV de la cetena ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), que tiene doble enlace y puede considerarse comparable con el BrV, de  $4.4 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ cm}^3$ . Este valor concuerda con el que hemos obtenido. Otro valor de constante de desactivación del  $\text{CH}(A^2\Delta)$ , inducido mediante fotólisis del  $\text{CHBr}_3$  a 266 nm, con el  $\text{C}_2\text{H}_4$  dado en la literatura, de  $2.1 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{cm}^3$  [Che98] está en concordancia con el valor nuestro.

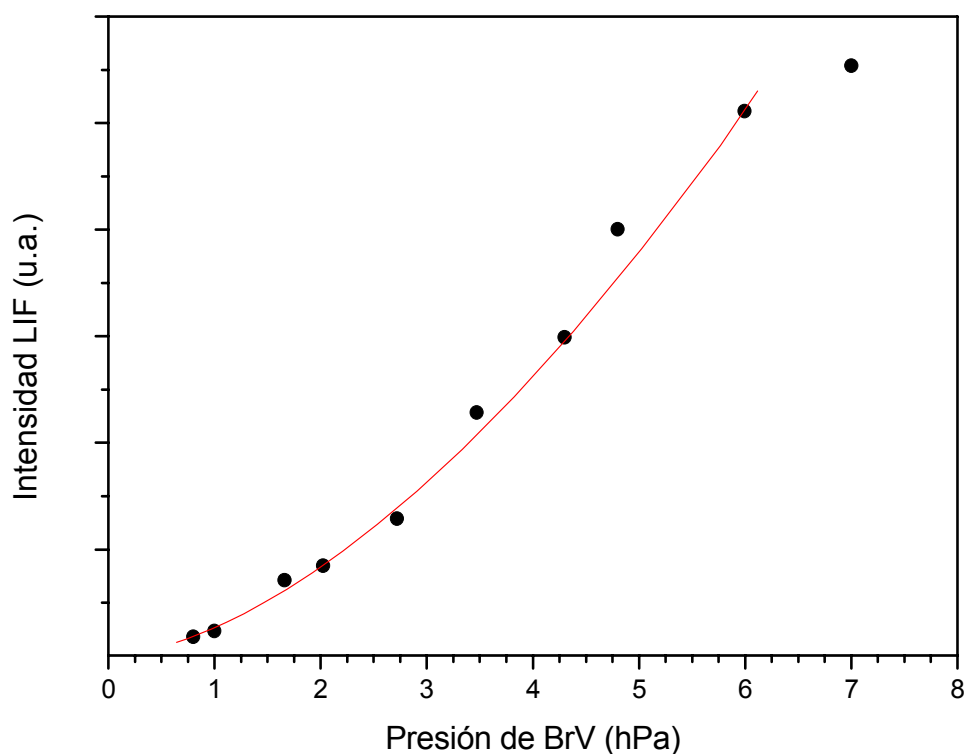


**Figura IV.47:** Representación de Stern–Volmer de la inversa de tiempo de vida frente a la presión del BrV para el  $\text{CH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ .



IV.3.2.3 ESTUDIO CON LA PRESIÓN DEL CH( $X^2\Pi$ ).

El comportamiento de las emisiones de fluorescencia del CH( $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ ) al variar la presión total del BrV se muestra en la **Figura IV.48**. En el rango de 0.8 hasta 6 hPa de presión la intensidad LIF obtenida se ajusta a una potencia positiva de la forma  $C.P^n$ , donde  $C = 0.89$  y  $n = 1.6$  son parámetros del ajuste, figurando también sus valores en la misma figura. Esta dependencia potencial indica que la formación del CH( $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ ) es claramente colisional.



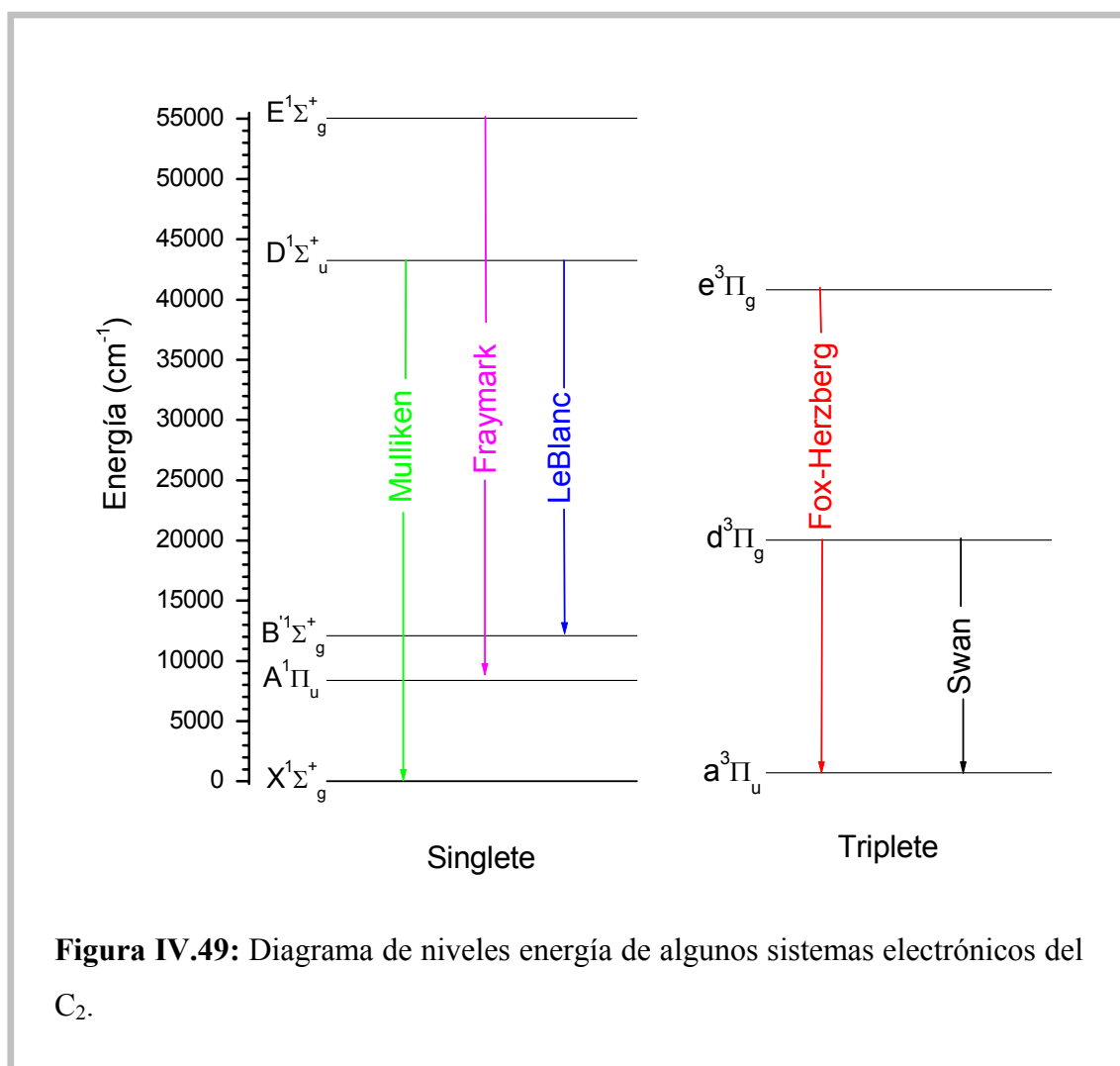
**Figura IV.48:** Intensidad LIF del CH( $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ ) frente a la presión del BrV, a partir de 8  $\mu$ s de tiempo de retraso entre el láser de fotólisis y prueba.

### IV.3.3 ESTUDIO DEL $\tilde{A}C_2H_2$ .

En los **Capítulos IV.1** y **IV.3** hemos mostrado, mediante técnicas LEV y LIF, que los radicales  $C_2$  y el CH se forman en un proceso secundario a partir del  $C_2H_2$  producidos en la disociación del BrV. Usando la técnica de LEIR, hemos mostrado también que el  $C_2H_2$  se forma vibracionalmente excitado. El objetivo de este capítulo es detectar mediante LIF el acetileno formado en la DMFIR del BrV apoyándonos en los datos suministrados por Abramson y colaboradores [Abr82], los cuales registraron el espectro de excitación de la transición  $\tilde{A}^1A_u \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  de esta especie transitoria, excitando con un láser de colorante alrededor de 220 nm. Debido a que en esa región del espectro obteníamos señal LIF, hemos realizado un espectro de dispersión en esa región espectral con el fin de detectar el acetileno formado en la DMFIR del BrV. Debido a que el estado  $\tilde{A}C_2H_2$  se desactiva colisionalmente de manera extremadamente eficiente incluso con gases nobles su detección mediante LIF resulta muy difícil [Ste84]. Los diversos estudios que realizamos en la detección del acetileno nos condujeron a una serie de resultados que recogemos en este capítulo.

La detección del acetileno producido en la DMFIR del BrV dio lugar a la obtención de una serie de espectros de dispersión que son asignados al estado  $\tilde{A}^1A_u$  del acetileno. Igualmente se estudió el espectro de dispersión en la DMFIR del cloroetenilsilano (CES), que había sido estudiado previamente en otra región espectral y que se sabe que produce acetileno [Pol02] [San02]. Se realizó otro estudio excitando acetileno mediante un proceso de transferencia de energía, utilizando  $SF_6$  como molécula sensitizadora, que dio lugar a otro espectro que ha sido asignado a la transición buscada. En definitiva se obtuvieron tres espectros similares que no pudieron ser asignados a ningún sistema del  $C_2$  que emitiera en esa región espectral y son susceptibles de serlo al sistema  $\tilde{A}^1A_u \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  del  $C_2H_2$ .

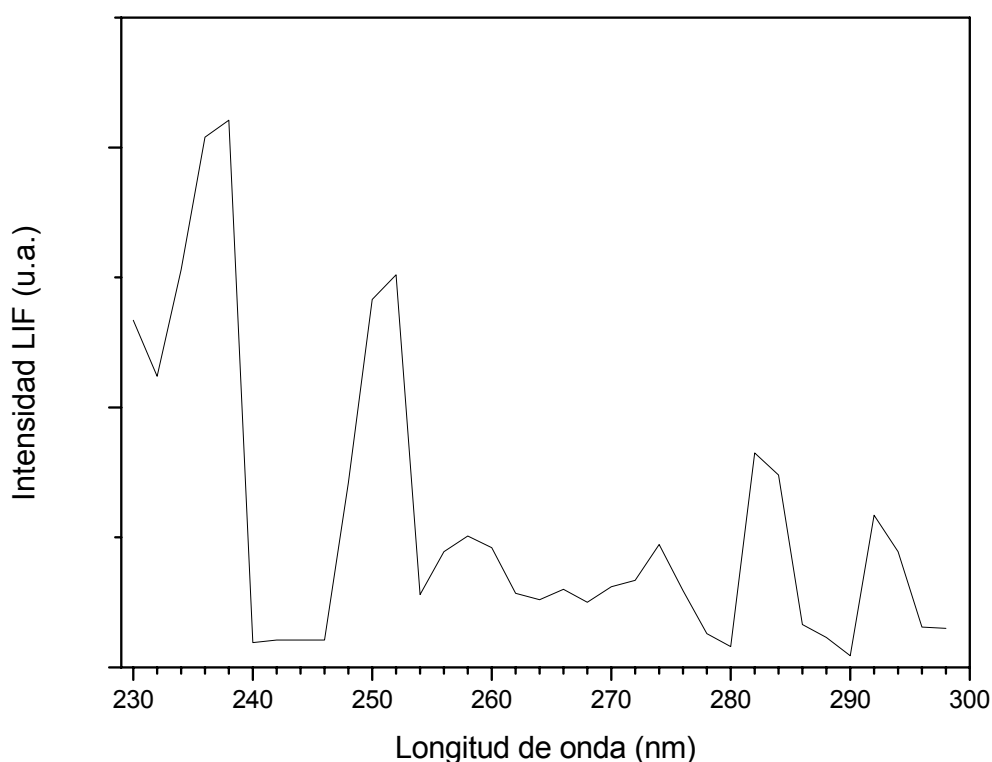
En el **Figura IV.49** mostramos el diagrama de energía de algunos sistemas de  $C_2$  en los que sus emisiones están en el rango espectral que hemos considerado exceptuando el sistema de Swan ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ).



#### IV.3.3.1 ESPECTRO DE DISPERSIÓN LIF DEL $C_2H_2$ EN EL UV OBTENIDO EN LA DMFIR DEL BrV Y DEL CES.

A partir de la DMFIR de 0.5 hPa de BrV hemos realizado el espectro de dispersión del  $C_2H_2$  excitando a 220.8 nm ( $45290\text{ cm}^{-1}$ ) y dispersando la emisión en el intervalo 230 - 300 nm con una resolución de 6.4 nm. El espectro obtenido se muestra en la **Figura IV.50** y se distinguen diferentes bandas vibracionales sin resolución rotacional. Dichas bandas están centradas a 238, 252, 258, 273, 283 y 293 nm. Para realizar la asignación, se estudiaron los fragmentos susceptibles de ser formados en dicho proceso ( $C_2H_2$ ,  $C_2H$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ ,  $C_2$ ). Salvo el  $C_2H_2$  y el  $C_2$  ninguno de ellos presentaba ningún sistema de bandas al que pudiese ser asignado nuestro espectro. Dentro de los diversos sistemas conocidos de la molécula  $C_2$ , tres de ellos cubren esta

parte del espectro y son candidatos a la asignación de nuestro espectro experimental: el sistema de LeBlanc ( $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Sigma_g^+$ ) [Sor97] que se obtiene excitando a través del sistema Mulliken ( $X^1\Sigma_g^+ - D^1\Sigma_u^+$ ) [Sor97], el sistema de Fox-Herzberg ( $e^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) [Sor97] y el sistema de Freymark ( $E^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ ) [Sor97]. Hemos empleado las constantes espectroscópicas de los diferentes estados electrónicos del  $C_2$  (**Tabla IV.5**) para el cálculo de las energías vibracionales de las transiciones a las que se pueden asignar las bandas que aparecen en la **Figura IV.50**.



**Figura IV.50:** Espectro de dispersión del sistema  $\tilde{A} - \tilde{X}$   $C_2H_2$  obtenido en la DMFIR de 0.5 hPa de BrV.

**Tabla IV.5:** Constantes espectroscópicas en ( $\text{cm}^{-1}$ ) de algunos estados electrónicos del radical  $\text{C}_2$  [Mar92].

ESTADO	$\omega_e$	$\omega_e \chi_e$	$\omega_e y_e$	$T_e$
$X^1\Sigma_g^+$	1855.0142	13.5547	-0.1321	0
$A^1\Pi_u$	1608.0199	12.0597	-0.010555	8391.405
$B^1\Sigma_g^+$	1424.1189	2.57113	0.46398	15409.139
$D^1\Sigma_u^+$	1829.57	13.94	-	43239.44
$E^1\Sigma_g^+$	1671.5	40.02	-	55034.7
$a^3\Pi_u$	1641.3414	11.6645	-	718.32
$d^3\Pi_g$	1788.22	16.44	-	20022.5
$e^3\Pi_g$	1829.57	13.94	-	40796.65

La energía vibracional entre dos transiciones viene dada por la ecuación [Her50]:

$$\nu_{v' \rightarrow v''} = (T' - T'') - (G' - G'') \quad [\text{IV-34}]$$

donde  $T'$  y  $T''$  son las energías electrónicas de los niveles electrónicos excitado y fundamental respectivamente;  $G'$  y  $G''$  son las energías vibracionales del nivel electrónico excitado y fundamental respectivamente. La energía vibracional viene dada por,

$$G = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad [\text{IV-35}]$$

Teniendo en cuenta la relación [VI-2], la relación [VI-1] se escribe:

$$\nu_{\nu' \rightarrow \nu''} = (T' - T'') + \left[ \begin{aligned} &\omega'_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega''_e x''_e \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ &+ \omega'_e y'_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^3 - \omega''_e y''_e \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^3 \end{aligned} \right] \quad [\text{IV-36}]$$

Como hemos mencionado, las bandas que aparecen en el espectro (**Figura IV.50**) podrían tener su origen en la emisión a través del sistema de LeBlanc. Este sistema ha sido observado [Bao91] excitando vía Mulliken, pues el nivel superior es común para los dos sistemas. En nuestro caso para obtener emisión en el rango espectral en el que hemos observado las emisiones, necesitaríamos excitar hasta el nivel  $\nu'=7$  del estado electrónico superior,  $D^1\Sigma_u^+$ , de estos sistemas, lo que supone una energía de  $55253 \text{ cm}^{-1}$ . Dicha energía es muy superior a la energía de excitación empleada ( $45290 \text{ cm}^{-1}$ ) por lo que dicho nivel no es posible poblarlo y, por tanto, la emisión a través de este sistema no es posible. Incluso el propio sistema de Mulliken puede ser descartado pues la longitud de onda de excitación no es resonante con ninguna transición de este sistema y las posibles emisiones desde niveles vibracionales bajos no pueden ser asignadas a nuestro espectro por no coincidir en energías.

Otra posibilidad es la emisión desde niveles vibracionales bajos del estado excitado a niveles medios del estado fundamental del sistema de Freymark, sin embargo, la energía calculada para el nivel  $\nu'=0$  es de  $46668.05 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que tampoco se puede poblar este nivel con nuestra energía de excitación, así pues se puede descartar también este sistema.

El único sistema del  $C_2$  que resulta accesible con la energía de excitación empleada es el de Fox-Herzberg, del que podríamos poblar los niveles superiores  $\nu'=7$  y/o  $\nu'=6$  puesto que sus energías son de  $45351.4$  y  $44794.5 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. El nivel  $\nu'=7$  se puede descartar, pues, además del exceso de energía, las emisiones observadas en el espectro no son coincidentes energéticamente con las transiciones provenientes de dicho nivel. Sin embargo, dentro de nuestro error experimental, pueden ser asociadas a transiciones del sistema Fox-Herzberg a partir del nivel  $\nu'=6$  [(6,2), (6,3), (6,4), (6,5), (6,6), (6,7)] del estado electrónico superior  $e^3\Pi_g$ . Sin embargo, el tiempo de vida no colisional calculado a partir de las señales LIF obtenidas en el proceso de disociación es de  $39 \pm 2 \text{ ns}$ , como veremos más adelante. Este tiempo de

vida no coincide con los datos en la literatura, 254 ns [Mar92] y varias centenas de ns en [Lee02] para el estado  $e^3\Pi_g$  que son un orden de magnitud superiores.

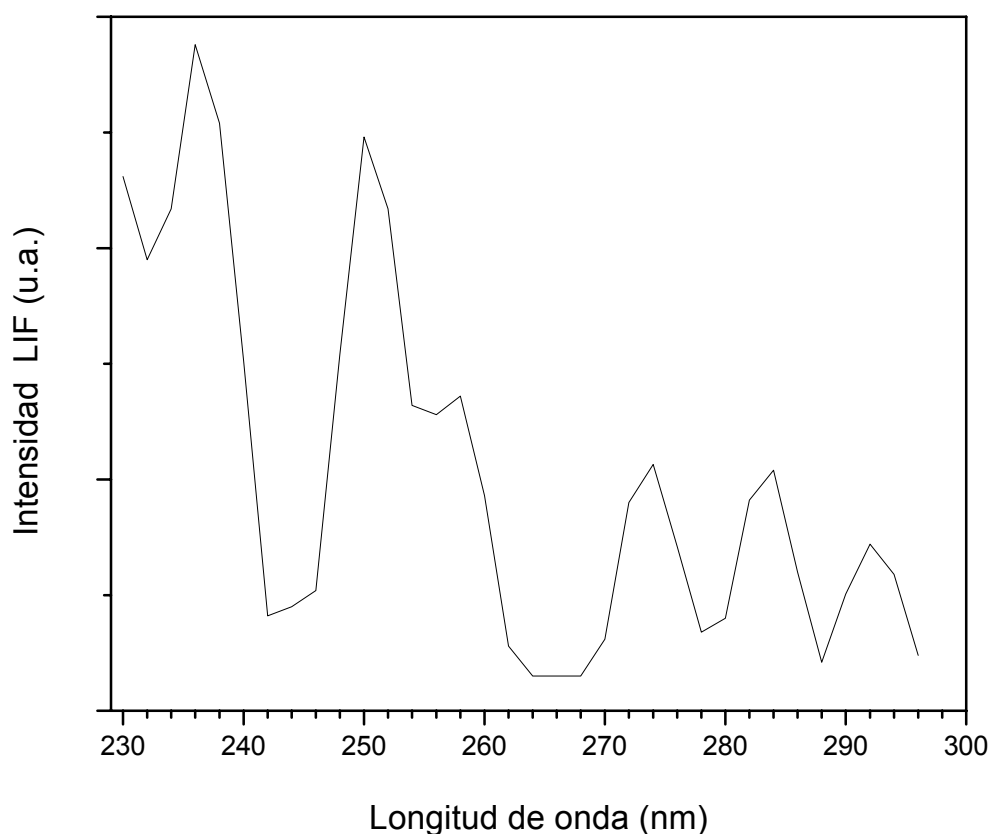
El espectro de fluorescencia dispersada de la **Figura IV.50** es similar al presentado por Williams y Fleming [Wil02]. Estos autores estudiaron mediante LIF el acetileno como especie intermediaria y formado en llamas de propano. El espectro de dispersión de estos autores, que fue asignado al sistema  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  del  $C_2H_2$  (**Tabla IV.6**), coincide, dentro de nuestra resolución, con lo obtenido en nuestro caso.

**Tabla IV.6:** Asignación de las diferentes transiciones vibracionales del sistema del sistema  $\tilde{A}-\tilde{X}$  del  $C_2H_2$  producido en la DMFIR de 0.5 hPa del BrV.

Sistema electrónico	Espectro nuestro	Williams et al. <sup>(a)</sup> $V^2K^2 J=10$	Williams et al. <sup>(a)</sup> $2^1V^2K^2 J=10$
$\tilde{A}-\tilde{X}$	238 nm	239.0 nm	238.0 nm
	250 nm	249.9 nm	250.2 nm
	258 nm	258.8 nm	259.0 nm
	273 nm	272.7 nm	272.0 nm
	282 nm	282.0 nm	281.3 nm
	294 nm	292.2 nm	291.3 nm

<sup>(a)</sup>[Wil02].

Con el fin de detectar las emisiones correspondientes al acetileno formado en la DMFIR de 0.5 hPa de CES registramos el espectro de dispersión LIF. Dicho espectro (**Figura IV.51**), realizado en las mismas condiciones experimentales que las del espectro anterior, presenta las mismas bandas vibracionales que el obtenido en la DMFIR del BrV, por lo que, aunque la relación de bandas es diferente, la asignación es la misma que la de la **Tabla IV.6**.



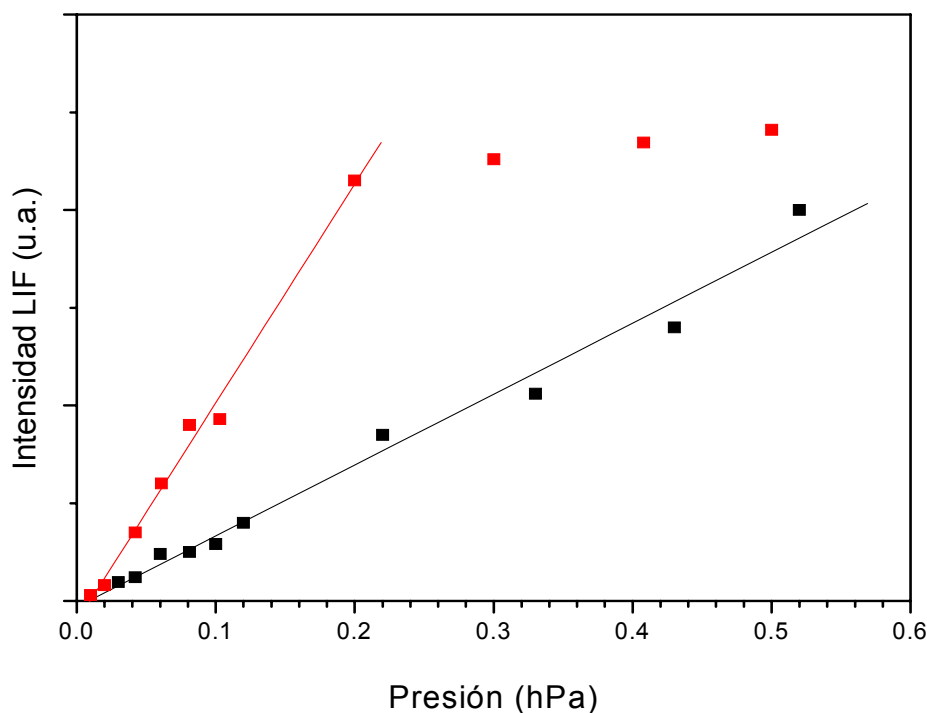
**Figura IV.51.** Espectro de dispersión del sistema  $\tilde{A}-\tilde{X}$  del  $C_2H_2$  obtenido en la DMFIR de 0.5 hPa de CES.

#### IV.3.3.2 ESTUDIO DEL $\tilde{A} C_2H_2$ CON LA PRESIÓN DEL BrV Y DEL CES.

La variación de la intensidad de la señal de LIF y de la vida de la emisión con la presión de los gases presentes en la célula suministra información acerca del umbral de formación y de la velocidad de desactivación del radical que se analiza. Así, hemos llevado a cabo experimentos de DMFIR variando la concentración inicial tanto de BrV como de CES. El láser de prueba se sintoniza a 220.8 nm, y se recoge la fluorescencia dispersada a 250 nm. Los resultados se muestran en la **Figura IV.52**. Como podemos ver la dependencia de la intensidad LIF del  $C_2H_2$  con la presión es lineal, en el rango de presiones estudiado (hasta 0.5 hPa para el BrV y 0.2 hPa para el CES). El valor del umbral de presión es un orden de magnitud menor que el obtenido en el caso de  $C_2(a^3\Pi_a)$  del sistema de Swan visto en **apartado IV.3.1.4**, lo que está de acuerdo con el

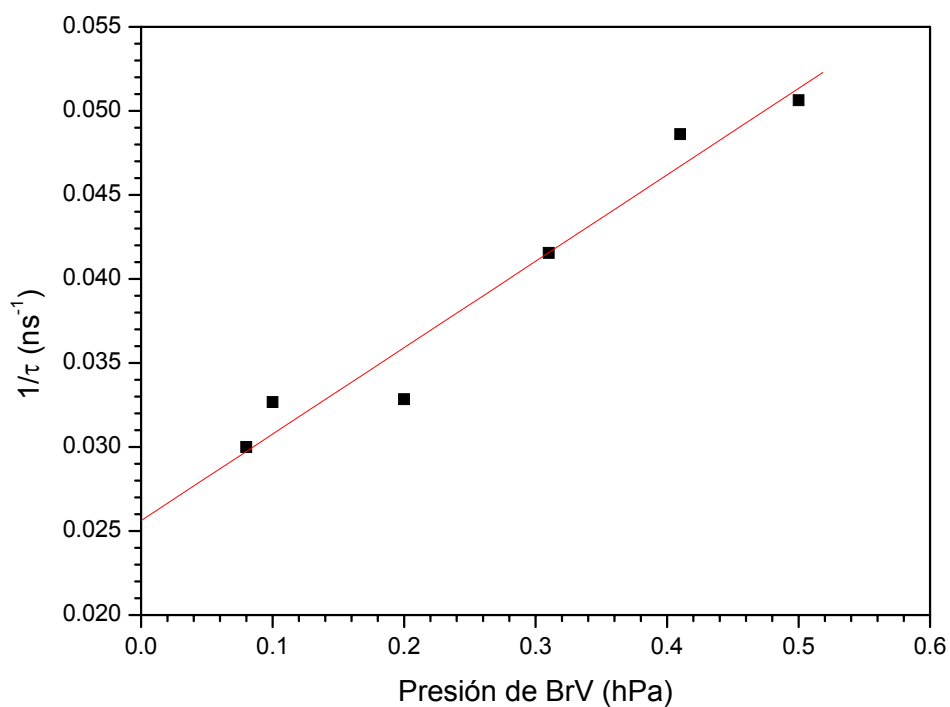


origen del  $C_2$  sugerido en este trabajo. La saturación de la intensidad LIF que aparece en el caso del CES indica que por encima de 0.2 hPa hay un aumento importante de la desactivación colisional del  $C_2H_2$ , debido a que en la DMFIR del CES se produce una mayor cantidad de acetileno y mayor número de fragmentos que en el caso del BrV.

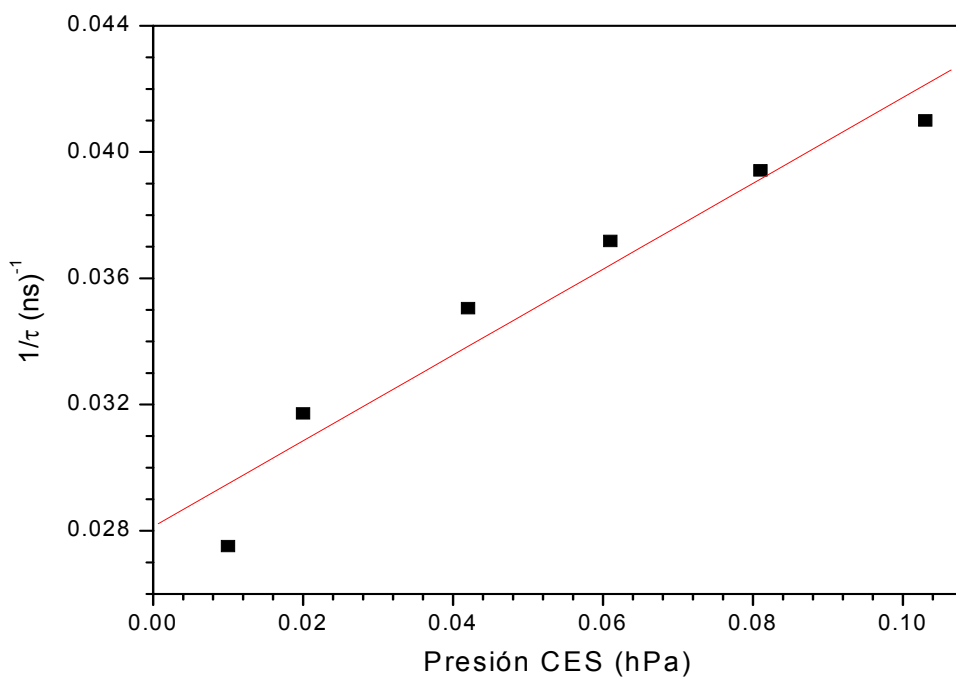


**Figura IV.52:** Intensidad LIF del  $\tilde{A}C_2H_2$  frente a la presión inicial. (■) CES; (■) BrV.

Hemos calculado los tiempos de vida de las emisiones del  $\tilde{A}C_2H_2$  para las diferentes presiones utilizadas en la experiencia anterior. En la **Figura IV.53** y **IV.54** hemos representado la dependencia de la inversa de los tiempos de vida efectivos de las señales de LIF con la presión inicial de BrV. La inversa de la coordenada en el origen de los ajustes lineales de los datos (**Figuras IV.53** y **IV.54**) nos suministra el tiempo de vida no colisional del  $\tilde{A}C_2H_2$ . Los valores obtenidos para la disociación del BrV y del CES son de  $39 \pm 2$  y  $37 \pm 2$  ns respectivamente.



**Figura IV.53:** Variación del inverso del tiempo de vida del  $\tilde{A}\text{C}_2\text{H}_2$  frente a la presión del BrV.



**Figura IV.54:** Variación del inverso del tiempo de vida del  $\tilde{A}\text{C}_2\text{H}_2$  frente a la presión del CES.

El tiempo de vida radiativo del estado  $\tilde{A}$  del acetileno es del orden de 300 ns [Ste84] [Suz99], en el trabajo citado de Williams y Fleming [Wil02] obtuvieron un tiempo de vida muy corto aproximadamente de 20 ns, ligeramente mayor que la resolución temporal permitida por el pulso láser y el tiempo de respuesta del fotomultiplicador. Estos autores relacionan este tiempo de vida obtenido con las elevadas velocidades de desactivación del  $C_2H_2$  que son responsables de estos tiempos de vida tan cortos como hemos mencionado más arriba. Esta representación de Stern-Volmer nos proporciona también las constantes de desactivación del  $\tilde{A}C_2H_2$  con la molécula de BrV y con la de CES. Los valores encontrados son  $2.13 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $5.63 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivamente lo que supone una velocidad de desactivación del estado  $\tilde{A}C_2H_2$  dos órdenes de magnitud mayores que los del estado  $d^3\Pi_g$  del  $C_2$  (**apartado IV.3.1.5**). Raiche y coautores [Rai89] reportaron un valor de desactivación colisional, para el estado  $\tilde{A}$  del  $C_2H_2$  obtenido en llamas de acetileno/oxígeno, de aproximadamente de  $5.63 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La constante de desactivación colisional del estado  $\tilde{A}$  del  $C_2H_2$  ha sido calculada para varias moléculas colisionantes, incluyendo el  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $C_2H_2$  y  $CO_2$  [Ste84] [Wol90] [Dop94] y [Wil02]. Stephenson y colaboradores [Ste84] han encontrado unas constantes de desactivación con el He, Ar,  $N_2$  y  $O_2$  para el nivel  $V^2K^1$ , entre  $2$  y  $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Para los niveles  $V^0K^1$  y  $V^1K^1$ , las constantes de velocidad son pequeñas y se ha encontrado una gran diferencia entre las constantes dependiendo de las moléculas colisionantes. Wolff y Zacharias [Wol90] notaron variaciones substanciales de la constante de desactivación del acetileno con si mismo en función del nivel rotacional de los niveles vibracionales  $V^0K^1$ ,  $V^1K^1$  y  $V^2K^1$  del estado  $\tilde{A}$ . Williams y Fliming [Wil02] reportaron unas constantes de desactivación del estado  $V^2K^2$  ( $J=9$ ) del acetileno en presencia de diferentes moléculas ( $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  y Ar), comprendidos entre  $2$  y  $2.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . En estudios anteriores de la desactivación del acetileno se han encontrado un comportamiento de decaimiento bi-exponencial dando lugar a dos componentes [Ste84] [Dop94] de velocidad de decaimiento una rápida y otra lenta. En nuestro caso el comportamiento bi-exponencial no es aparente probablemente debido a la alta velocidad de desactivación en el presente experimento, que da lugar a un rendimiento cuántico de la fluorescencia extremadamente bajo [Wil02]. Nuestros valores son un orden de magnitud mayores que los reportados para el acetileno con

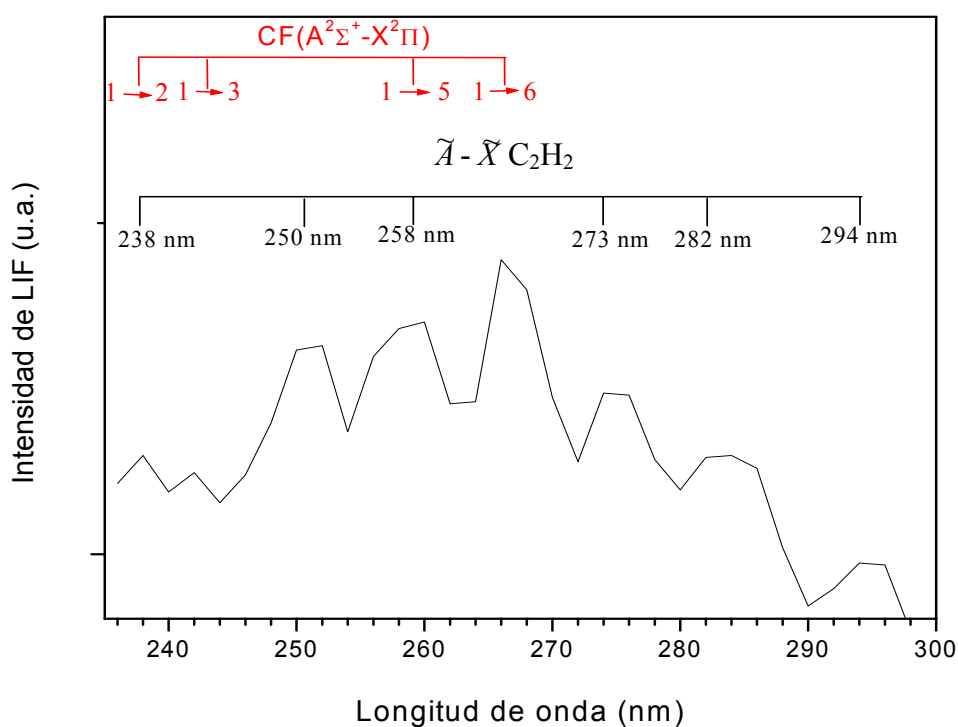
diversos gases tales como:  $C_2H_2$ , He, Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $O_2$  [Ste84] [Wol90] [Dop94] [Wil02].

#### IV.3.3.3 ESPECTRO DE DISPERSIÓN LIF EN EL UV DEL $\tilde{A}C_2H_2$ PRODUCIDO EN LA IRRADIACIÓN DEL $C_2H_2$ EN PRESENCIA DEL $SF_6$ .

El acetileno no posee bandas de absorción en la región de emisión de los láseres de  $CO_2$  por lo que para excitarlo vibracionalmente o disociarlo es necesario utilizar otra molécula que actúe como sensitizador, es decir, que sea capaz de absorber energía y la transmita al acetileno mediante colisiones. Hemos escogido el hexafluoruro de azufre ( $SF_6$ ) que tiene bandas en dicha región y es un eficiente transmisor de energía vibracional tal como han comprobado Ehbrecht y colaboradores [Ehb93]. Excitando el  $SF_6$  mediante un láser de  $CO_2$  inducen una transferencia de energía vibracional al  $C_2H_2$  logrando así la disociación del  $C_2H_2$  y produciendo agregados de carbón. Sarkar [Sar05b] también, ha utilizado moléculas sensitizadoras tales como el  $SF_6$ ,  $CF_3Cl$  y  $CF_2Cl_2$  para la disociación del  $UF_6$ . En este trabajo el autor demostró que la disociación mediante sensitización es un método efectivo para la disociación de  $UF_6$  en zonas del espectro donde no tiene bandas de absorción en el rango de emisión de láser de fotólisis. Por estas razones hemos utilizado una mezcla formada por  $C_2H_2$  y  $SF_6$  en una proporción 1/10, respectivamente.

En la **Figura IV.55** se da el espectro de dispersión entre, 235 y 300 nm, obtenido en la irradiación de 11 hPa de presión total de dicha mezcla irradiando con la línea 10P(24) a  $940.56\text{ cm}^{-1}$  con una fluencia de  $107.7\text{ J. cm}^{-2}$ . Esta fluencia fue escogida de tal manera que el  $SF_6$  no mostrase disociación detectable mediante espectroscopia FTIR. Como puede verse en la figura, el espectro obtenido presenta un conjunto de bandas vibracionales del sistema  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  del  $C_2H_2$ , sin resolución rotacional, que coinciden con las de los espectros obtenidos en la DMFIR del BrV y del CES, y además aparecen unas bandas adicionales. Para asignar estas bandas se tuvo en consideración todos los posibles fragmentos que podrían ser generados en la disociación del acetileno ( $C_2$ , CH,  $C_2H$ ,  $CH_2$ ), ninguno de ellos posee ningún sistema de bandas al que pueda ser asimilado dicho espectro. Sin embargo, estas bandas coinciden con emisiones del sistema  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  del CF, lo que nos estaría indicando que, con la fluencia utilizada, la energía vibracional absorbida por parte del  $SF_6$  se transfiere rápidamente a las moléculas de

$C_2H_2$  vía colisiones del tipo V-V' causando la ruptura del acetileno. Además el  $SF_6$ , a la fluencia utilizada, absorbe suficientes fotones IR para alcanzar su disociación liberando átomos de flúor (F) que dan lugar al radical CF. En la **Tabla IV.7** se da la asignación completa de las bandas del espectro de la **Figura IV.55**.



**Figura IV.55:** Espectro de dispersión obtenido en la irradiación de 11 hPa de presión total de una mezcla de  $C_2H_2$  /  $SF_6$  formada con una proporción de (1/10).

Como puede verse al comparar este espectro con los anteriores la relación entre las bandas del  $C_2H_2$  es distinta debido a la contribución de alguna de las emisiones del CF [Boo96] que coinciden con alguna de las del  $C_2H_2$  dentro de la resolución con que se han realizado los espectros.

**Tabla IV.7:** Asignación de las diferentes transiciones vibracionales del  $\tilde{A}C_2H_2$  y del  $CF(A^2\Sigma^+-X^2\Pi)$  producidos en la DMFIR de 11 hPa de presión total de una mezcla ( $C_2H_2/SF_6$ ) formada con una proporción de (1/10).

Sistema electrónico	Espectro nuestro	Williams et al. <sup>(a)</sup> $V^2K^2 J=10$	Williams et al. <sup>(a)</sup> $2^1V^2K^2 J=10$
$\tilde{A}-\tilde{X} C_2H_2$	238 nm	239.0 nm	238.0 nm
	250 nm	249.9 nm	250.2 nm
	258 nm	258.8 nm	259.0 nm
	273 nm	272.7 nm	272.0 nm
	282 nm	282.0 nm	281.3 nm
	294 nm	292.2 nm	291.3 nm

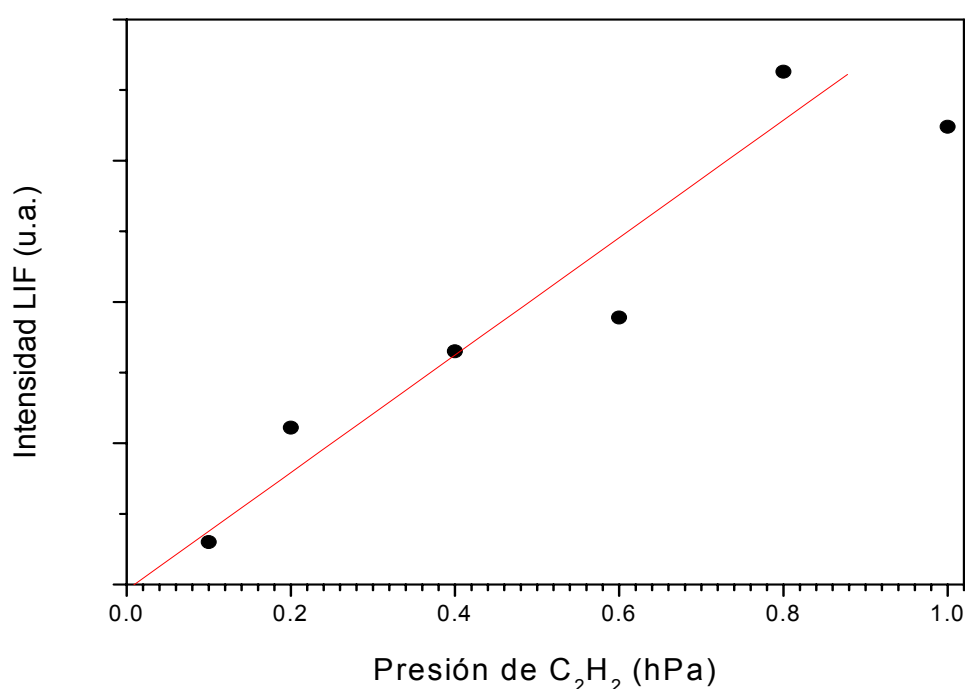
<sup>(a)</sup> [Wil02].

Sistema electrónico	Transición	Espectro nuestro	Boo y al. <sup>(b)</sup>
$(A^2\Sigma^+-X^2\Pi) CF$	(1,2)	238 nm	237.5 nm
	(1,3)	242 nm	243.0 nm
	(1,5)	260 nm	259.5 nm
	(1,6)	266 nm	267.0 nm

<sup>(b)</sup> [Boo96].

#### IV.3.3.4 ESTUDIO DEL $\tilde{A}C_2H_2$ CON LA PRESIÓN DE LA MEZCLA $C_2H_2/SF_6$ .

De una manera análoga al **apartado IV.3.3.2** hemos estudiado la variación de la población del estado  $\tilde{A}C_2H_2$  con la presión de la mezcla. Para ello mantenemos la presión del  $SF_6$  fija en 10 hPa y variamos la presión del acetileno. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura IV.56**. Como se puede ver en la figura la dependencia de la población del  $\tilde{A}C_2H_2$  con la concentración de  $C_2H_2$  añadido es lineal hasta 0.8 hPa, a presiones mayores la señal LIF decrece. Este efecto ha sido comentado anteriormente cuando estudiamos la población del  $C_2(a^3\Pi_u)$  con la presión del BrV (**apartado IV.1.4**). La presión umbral para la que se detecta señal de LIF en este caso vale 0.014 hPa que coincide con el encontrado para el BrV.

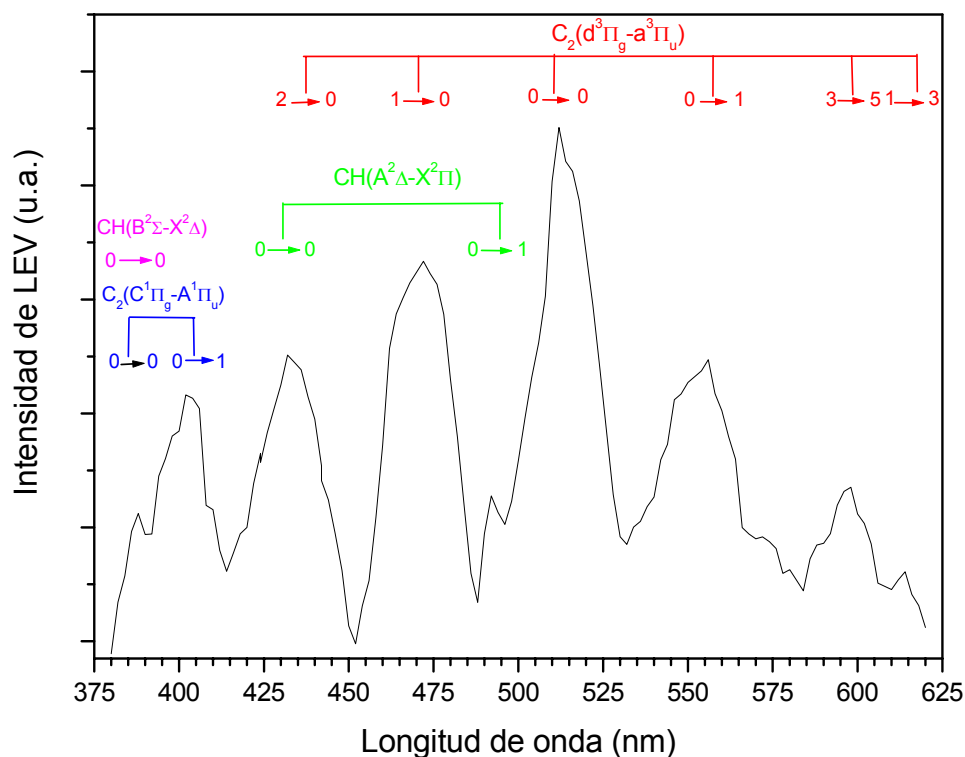


**Figura IV.56:** Intensidad LIF del  $\tilde{A}C_2H_2$  frente a la presión de la mezcla  $C_2H_2/SF_6$ .

#### IV.3.3.5 ESPECTRO DE EMISIÓN EN EL VISIBLE OBTENIDO EN LA DISOCIACIÓN DEL $C_2H_2$ EN PRESENCIA DE $SF_6$ .

Hemos utilizado 5 hPa de una mezcla de  $C_2H_2/SF_6$  en una proporción de 1/2. Como resultado de la irradiación en las condiciones indicadas anteriormente, se observa una emisión en la región del visible (375 - 625 nm). La dispersión de esta emisión da lugar al espectro de la **Figura IV.57** que está formado por un conjunto de bandas vibracionales sin el fondo encontrado en el espectro de emisión detectado en la DMFIR del BrV, lo que nosotros interpretamos como que, ahora, no se forman partículas carbonáceas calientes. La asignación de las bandas la mostramos en la **Tabla IV.8**. Como puede verse, en relación al espectro de emisión de la DMFIR del BrV (**apartado IV.1.2**), aparecen nuevas bandas correspondientes a nuevos sistemas electrónicos, tanto del  $C_2$  como del CH. Así, la banda centrada a 388 nm se asigna tanto a la transición (0,0) del  $C_2$  del sistema  $C^1\Pi_g \rightarrow A^1\Pi_u$  como a la del CH del sistema  $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Delta$ . La

banda centrada a 406 nm la hemos asignado a la transición (0,1) del  $C_2(C^1\Pi_g \rightarrow A^1\Pi_u)$  y las bandas centradas a 598 y 614 nm a las transiciones (3,5) y (1,3) del  $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$  respectivamente. En este caso es claro que los radicales  $C_2$  y CH detectados se forman en el proceso de disociación a partir del acetileno lo que apoya nuestras conclusiones en el estudio del BrV. No hemos visto el CF debido a que este radical no emite en el visible.



**Figura IV.57:** Espectro de emisión obtenido en la DMFIR de 5 hPa de la mezcla formada por el  $C_2H_2$  y  $SF_6$  con una proporción de (1/2).



**Tabla IV.8:** Asignación de las diferentes transiciones vibracionales del espectro de emisión producido por la DMFIR de 5 hPa de presión total de una mezcla de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub> formada con una proporción de 1/2.

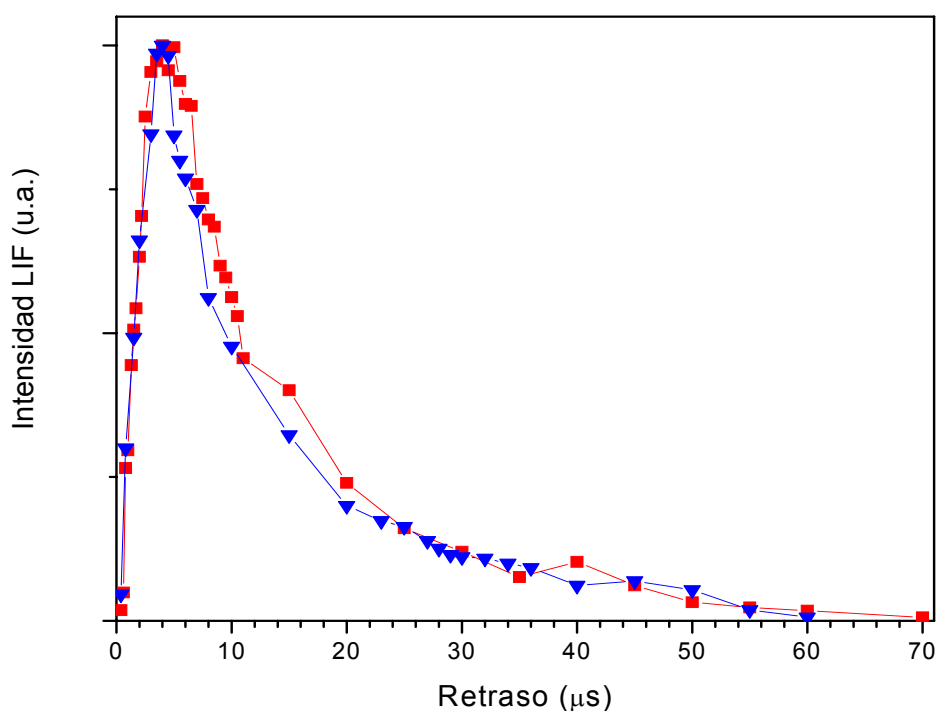
Sistema electrónico	Transición	Este trabajo	Bibliografía
C <sub>2</sub> (C <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> →A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> )	(0,0)	388 nm	385.0 nm <sup>(a)</sup>
	(0,1)	406 nm	410.0 nm <sup>(a)</sup>
C <sub>2</sub> (d <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> →a <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> )	(2,0)	436 nm	438.2 nm <sup>(b)</sup>
	(1,0)	472 nm	473.0 nm <sup>(b)</sup>
	(0,0)	512 nm	516.5 nm <sup>(b)</sup>
	(0,1)	556 nm	563.5 nm <sup>(b)</sup>
	(3,5)	598 nm	600,5 nm <sup>(b)</sup>
	(1,3)	614 nm	612,2 nm <sup>(b)</sup>
CH(B <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup> →X <sup>2</sup> Π)	(0,0)	388 nm	389.0 nm <sup>(c)</sup>
CH(A <sup>2</sup> Δ→X <sup>2</sup> Π)	(0,0)	432 nm	431.0 nm <sup>(d)</sup>
	(0,1)	491 nm	489.0 nm <sup>(d)</sup>

<sup>(a)</sup> [Acq02]; <sup>(b)</sup> [Dan74]; <sup>(c)</sup> [Kep96]; <sup>(d)</sup> [Zac97]

#### IV.3.3.6 EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA DENSIDAD DE ESTADOS DEL FRAGMENTO C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) PRODUCIDO EN IRRADIACIÓN DE LA MEZCLA C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>.

Para estudiar la evolución temporal de la densidad de fragmentos C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, v = 0, 1) producidos en la DMFIR de la mezcla C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub>, hemos llevado a cabo experimentos variando el tiempo de retraso entre el láser de fotólisis y el láser de prueba, en estos experimentos hemos trabajado con una mezcla cuya proporción es de (1 / 2). En la **Figura IV.58** hemos representado la intensidad LIF normalizada del C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, v = 0) y C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, v = 1), frente al tiempo de retraso entre los dos láseres indicados anteriormente. Hemos empleado en este caso una presión total de 0.2 hPa de la mezcla. Como se ve en esta figura, el comportamiento de la densidad de fragmentos C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, v = 0, 1) con el tiempo de retraso entre ambos láseres es prácticamente independiente del nivel de excitación vibracional. Existe un aumento de la intensidad LIF hasta alcanzar un máximo alrededor de 4 μs, tanto para el nivel v = 0 como para el v = 1, a partir de este tiempo la intensidad disminuye rápidamente. A 60 μs prácticamente no hay señal LIF. La velocidad de decaimiento de la curva (**Figura IV.58**) es de 0.11 μs<sup>-1</sup> tanto para el C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, v = 0) como el C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, v = 1). Esto muestra que la evolución de la población de los niveles vibracionales v=0 y v=1 con las que se produce el C<sub>2</sub> es la misma, lo que indicaría que mediante este método se obtendría una distribución térmica

de la energía vibracional. La velocidad de decaimiento es tres veces más lenta que la del  $C_2(a^3\Pi_u, v = 0)$  obtenido en la DMFIR de 0.16 hPa de BrV, que tiene una velocidad de  $0.35 \mu s^{-1}$  (**Figura IV.26**). Esto puede ser interpretado como que en el caso del acetileno al inducirse el  $C_2$  a través de un proceso transferencia de energía la producción de dicho radical se extiende en el tiempo más tarde que en el proceso de DMFIR del BrV.



**Figura IV.58:** Intensidad LIF normalizada del  $C_2(a^3\Pi_u)$ , obtenida en la disociación de 0.2 hPa de la mezcla  $C_2H_2/SF_6$  (1/2), frente al tiempo de retraso entre el pulso de fotólisis y el de prueba. (■) banda (0,0); (▼) banda (1,1).

## RESUMEN.

Hemos estudiado en tiempo real la DMFIR del BrV a través de la fluorescencia inducida por láser de las especies  $C_2$  y CH formados en los procesos de disociación.

Hemos mostrado que los radicales  $C_2$  y CH son producidos en el estado fundamental además del excitado (como hemos visto en el estudio mediante LEV). Hemos encontrado que la población del  $C_2$ , formada en el estado fundamental, es

vibracionalmente caliente, estimando que la temperatura vibracional de  $2200 \pm 200$  K y rotacional de  $2240 \pm 200$  K. Cuando se utiliza el Ar como gas relleno esta población se enfría ligeramente obteniendo una temperatura vibracional de  $1700 \pm 150$  K.

Hemos demostrado también, que la presencia de hasta 44 hPa de Ar añadido a 0.16 hPa aumenta el rendimiento de la disociación del BrV mediante el efecto *Rotational Hole Filling*. A partir de esta concentración del gas buffer la formación del  $C_2$  excitado electrónicamente se desactiva.

La evolución temporal del  $C_2(a^3\Pi_u)$  obtenido en la DMFIR del 0.5 hPa de BrV en presencia de 10 hPa de  $CF_2HCl$  es cualitativamente diferente a lo obtenido cuando el gas buffer es Ar. Mientras la transferencia de energía vibracional  $V-V'$  entre ambas moléculas (BrV,  $CF_2HCl$ ) produce un aumento de la concentración del  $C_2(a^3\Pi_u)$ , la subsiguiente reacción de esta especie con el difluoroclorometano presente tiende a disminuir su concentración.

El aumento de la señal de  $C_2(a^3\Pi_u)$ , inducido por la presencia de  $CF_2HCl$  respecto al producido en el caso de BrV puro, es menor cuando el freón es calentado (irradiación dicromática) previamente que cuando permanece frío.

Se aprecia disminución de la intensidad de la señal LIF del  $C_2(a^3\Pi_u)$  en presencia del freón calentado (irradiación dicromática) respecto a cuando el freón permanece frío (irradiación monocromática). Este hecho es debido a la contribución de la más rápida recombinación de las especies  $C_2(a^3\Pi_u)$  y  $CF_2HCl$  caliente, junto con la posible menor transferencia  $V-V'$  en estas condiciones y las oscilaciones de presión producidas por el efecto del calentamiento.

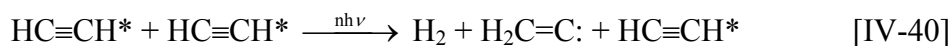
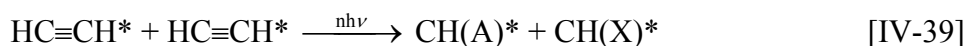
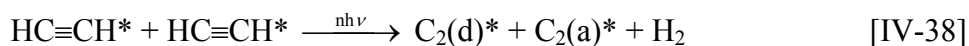
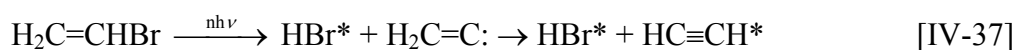
Finalmente, hemos observado que la fluencia del haz láser IR no cambia la proporción del  $C_2(a^3\Pi_u)$  producido en el nivel  $v''=0$  con respecto al  $C_2(a^3\Pi_u)$  rotovibracionalmente excitado y, cuando se añade el Ar a una presión de 0.16 hPa de BrV la población formada es aproximadamente 5 veces mayor que la formada en el nivel  $v''=0$ .

Hemos podido detectar la formación de  $\tilde{A}C_2H_2$  obtenido en la DMFIR del BrV mediante la asignación de su espectro de dispersión, para ello hemos utilizado también los espectros de dispersión del  $C_2H_2$  excitado a través de una transferencia de energía tipo  $V-V'$ , utilizando  $SF_6$  como molécula sensitizadora, y del formado en la DMFIR del CES. La coincidencia de los espectros nos permite asegurar la asignación realizada.

Además, los valores de los umbrales medidos para la formación del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> son inferiores a los encontrados para el C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>). Todo ello apoya el esquema de la DMFIR que se propone a continuación y en el **Capítulo V**.

#### IV.4 MECANISMOS DE DISOCIACIÓN DEL BrV.

Teniendo en cuenta los productos finales detectados por espectroscopia FTIR, los resultados experimentales obtenidos mediante LEV, LEIR y LIF podemos representar las reacciones que dan lugar a los productos finales y especies transitorias detectadas mediante el siguiente esquema:



donde  $nh\nu$  indica que la reacción se realiza mediante absorción de fotones IR y \* significa que la especie está vibracionalmente excitada.

La reacción [IV-37] muestra que la DMFIR se realiza de manera no colisional mediante eliminación molecular del HBr produciendo el radical vinilideno, el cual se reordena dando lugar a acetileno altamente excitado vibracionalmente. Este camino parece el más probable por diversas razones. En la literatura se ha descrito que la DMFIR del fluoruro de vinilo [Qui78a] [Qui78b] y del cloruro de vinilo [Lus77] [Lus78] cursan mediante la eliminación del hidruro de halógeno respectivo por ser el camino de menor energía. La obtención de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y HBr como productos finales mayoritarios está de acuerdo también con estudios teóricos sobre la descomposición del BrV en la superficie de energía potencial del estado fundamental [Abr95] [Mai95] [Wal95] [Pan96] [Kay97]. Estos estudios muestran que para energías próximas al umbral de disociación del BrV, 3.105 eV = 24992.25 cm<sup>-1</sup> [Abr95], el rendimiento en la producción de HBr puede llegar a ser del 92.5%. Al mismo tiempo, Abrash y

colaboradores [Abr95] estiman que la eliminación de HBr tiene una barrera de activación de 3.105 eV (que equivale a una absorción de 27 fotones IR).

**Tabla IV.9:** Entalpías de formación estándar a 298 K de los diferentes productos y radicales involucrados en la DMFIR del BrV.

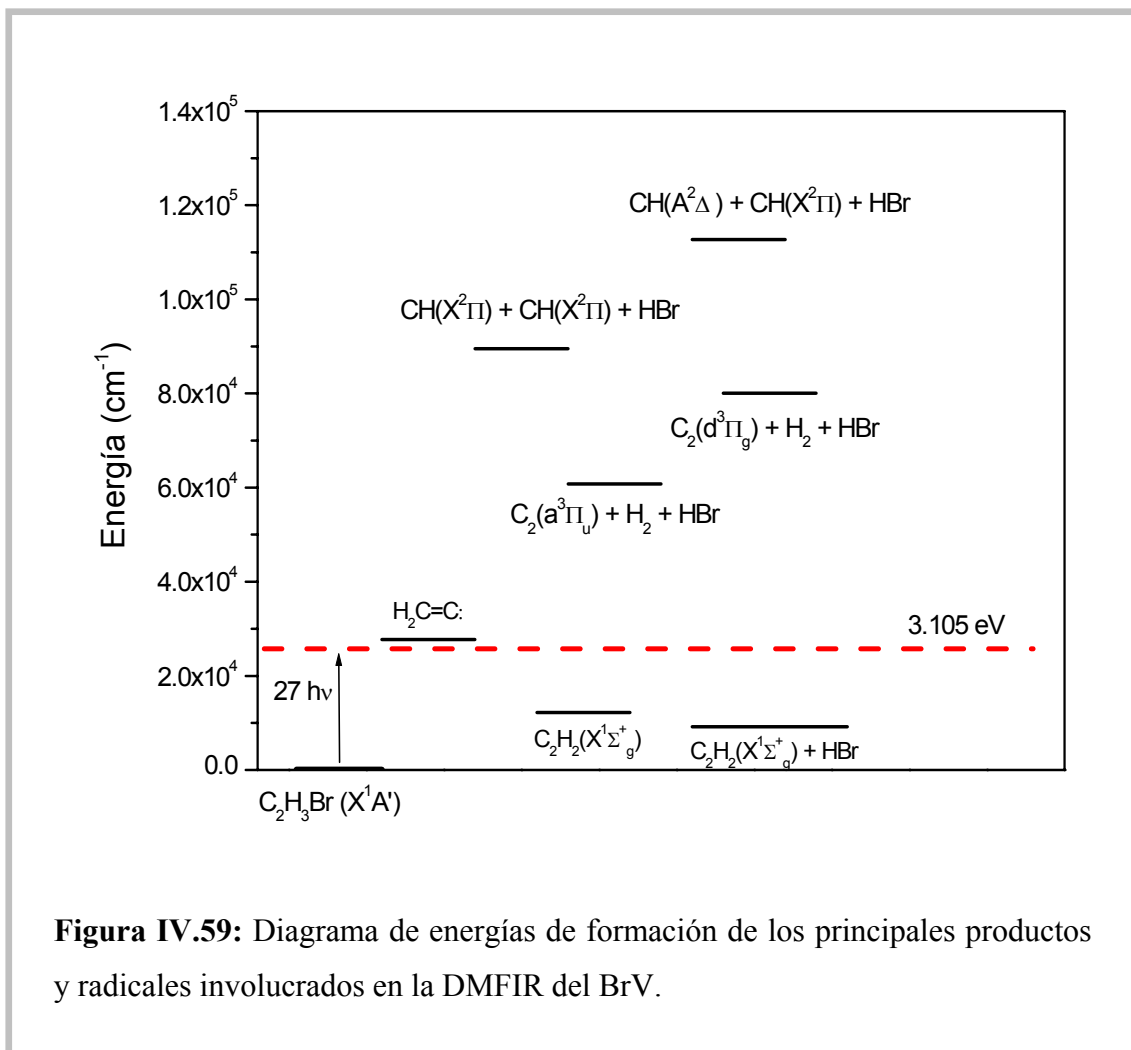
Compuesto	$\Delta H_f^0 / \text{cm}^{-1}$	Referencia
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$	18773	[Yok90]
$\text{C}_2\text{H}_2:$	34298	[Che88] [Che89]
$\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$	0	—
$\text{HBr}(\text{X}^1\Sigma_g)$	-3044	[Han83]
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}(\text{X}^1\text{A}')$	6558	[Han83]
$\text{C}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$	69636.8	[Wag82-84] [Nis82]
$\text{CH}(\text{X}^2\Delta)$	49560	[Tom87]
$\text{C}_2\text{H}_3$	25003.7	[Mor93]
$\text{C}_2\text{H}(\text{X}^2\Sigma^+)$	43510	[Jac88]

**Tabla IV.10:** Energías de los estados electrónicos excitados referidos al estado fundamental, para los diferentes radicales involucrados en la DMFIR del BrV.

Compuesto	$T_e / \text{cm}^{-1}$	Referencia
$\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$	716.32	[Mar92]
$\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$	20022.5	[Mar92]
$\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$	23189.8	[Rad85]

En este capítulo se describen a menudo los cálculos termodinámicos asociados a reacciones de disociación. Para realizarlos ha sido necesario acudir a los valores de los calores de formación de moléculas y radicales que aparecen en la literatura. La **Tabla IV.9** muestra las entalpías estándar de formación de todas las especies que intervienen en los procesos de la DMFIR del BrV en su estado fundamental. Se tabulan los valores para 298 K. En general las medidas están afectadas de un error considerable, y no siempre accesible en el material publicado, hemos optado por tabular el valor central. Por otra parte la **Tabla IV.10** se recoge la información referente a la situación energética de los estados electrónicos relevantes de las especies que se consideran en el

trabajo. Al tratarse de información espectroscópica, está afectada de errores mucho menores que los valores de las entalpías de formación. Todos los valores de la **Tabla IV.10** son relativos al estado electrónico fundamental de la molécula o fragmento que se considere. En la **Figura IV.59** se muestra un diagrama de energías de formación de los principales productos y radicales involucrados en el esquema propuesto.



Mediante espectros de fluorescencia dispersada de alta resolución [Sil02] se ha encontrado un límite superior para el estado fundamental del radical vinilideno,  $H_2C_2$ ·, de  $15200\text{ cm}^{-1}$  por encima del estado fundamental del acetileno, lo que supone 29 fotones IR tomando como origen de energía la de formación del BrV. Dado que es un límite superior y que en los procesos de DMFIR una absorción de un gran número de fotones (30–40) es una de sus características [Bag85] [Let89], la formación del radical vinilideno [IV-37] como paso intermedio para la formación de acetileno es seguramente el camino más probable. La isomerización de vinilideno a acetileno es inmediata debido

a la vida de dicho radical (0.01–10 ps) [Car84] [Erv89], y a que la barrera de potencial para esa isomerización es de 1.3 Kcal / mol ( $450\text{ cm}^{-1}$ ) [Wal95]. Realizando el balance de energía de la reacción [IV-37] obtenemos  $18530\text{ cm}^{-1}$  disponibles para la repartición entre los productos formados,  $\text{C}_2\text{H}_2$  y HBr. Esta energía es suficiente para que ambas moléculas salgan altamente excitadas vibracionalmente. En nuestro caso hemos comprobado por LEIR anteriormente (**Capítulo IV**) que tanto el HBr como  $\text{C}_2\text{H}_2$  se producen excitados vibracionalmente.

Otro posible canal accesible con energías de excitación próximas al umbral de disociación podría ser la eliminación de Br mediante la formación del radical vinilo,  $\text{C}_2\text{H}_3$ . Sin embargo, dado que el calor de formación de este radical es de  $37036\text{ cm}^{-1}$  [Wod89] este canal resulta energéticamente desfavorable frente a la eliminación del HBr. Además la eliminación de Br ha sido encontrada únicamente en fotólisis de BrV a 193 nm [Wod89] y tiene lugar a través del estado electrónico excitado del BrV [Mai95] lo que no es probable en los procesos de DMFIR.

Las reacciones [IV-38] y [IV-39] representan la producción de  $\text{C}_2$  y CH, en los estados detectados en nuestro trabajo, como resultado de un proceso colisional entre moléculas de acetileno excitadas en presencia del pulso láser. Se han presentado independientemente para una mejor evaluación de cada uno de los caminos, sin embargo lo más probable es que se puedan producir ambos radicales en una sola colisión. La producción de  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$  podría realizarse por dos posibles canales: eliminación molecular de  $\text{H}_2$  o eliminación de dos átomos de H a través del intermediario  $\text{C}_2\text{H}$ . Sin embargo la eliminación de H atómico necesita 38 fotones ( $38986\text{ cm}^{-1}$ ) más que la eliminación de  $\text{H}_2$  molecular, por lo que la reacción [IV-38] parece ser el camino más probable en nuestro caso. De manera análoga la reacción [IV-39] es el canal más favorable energéticamente para la producción de CH frente a otros posibles que precisan la formación de  $\text{C}_2\text{H}$  o  $\text{C}_2\text{H}_3$  como radicales intermedios.

La formación de diacetileno viene representada por las ecuaciones [IV-40] y [IV-41] [Kie88] [Kie90]. Los caminos propuestos son característicos de la pirólisis del acetileno por encima de 1500 K, pueden tener como producto intermedio en la reacción [IV-40] el vinilacetileno que se dimeriza produciendo diacetileno [Kie88]. En nuestro caso dichas reacciones podrían necesitar la presencia del campo láser aunque no ha sido

posible obtener ninguna evidencia en un sentido u otro. Por otra parte la reacción entre el radical vinilideno y el acetileno, reacción [IV-41], ha sido descrita como la reacción inicial en la formación de hollines [Wal95], lo que explicaría la aparición de éstos en nuestras experiencias.

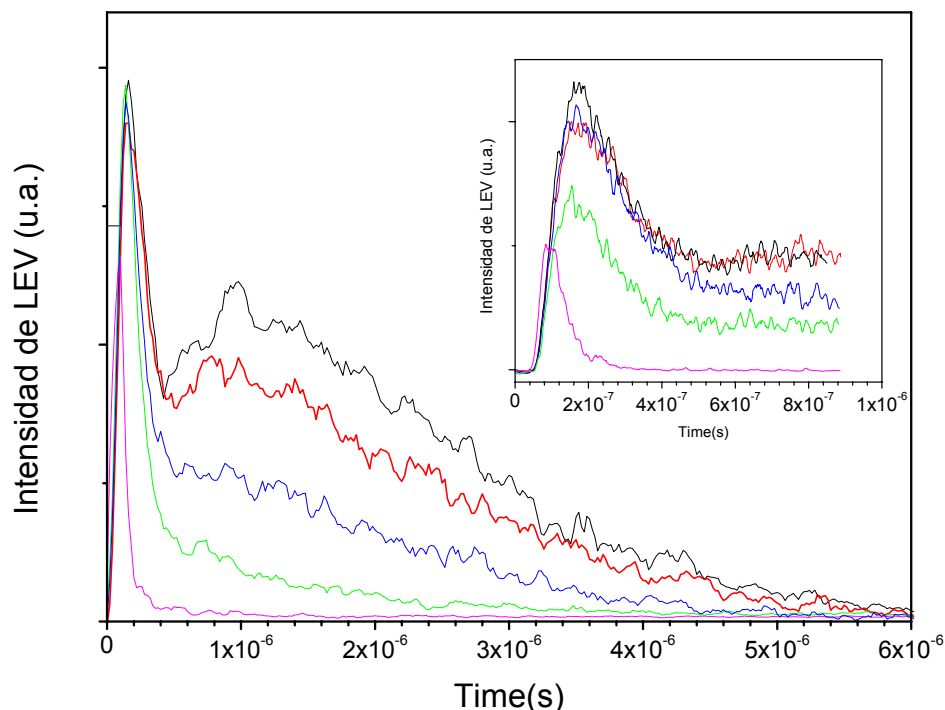


## V. MODELO CINÉTICO.

Los procesos de excitación y disociación de la molécula de BrV añadiendo diferentes cantidades de Ar a 4.25 hPa de BrV estudiados mediante LEV se han tratado con un modelo de ecuaciones cinéticas. Este modelo proporciona únicamente una aproximación al proceso ya que la aplicación de modelos cinéticos de estas características sólo puede proporcionar información cualitativa, especialmente cuando existen varios parámetros desconocidos. En este estudio hemos obtenido una constante de velocidad de disociación del BrV en presencia de Ar, una velocidad de relajación vibracional de  $C_2H_2$  y un promedio del valor de la velocidad de desaparición del  $C_2(d^3\Pi_g)$ .

### V.1 MODELO CINÉTICO DE LA DMFIR DEL BrV EN PRESENCIA DE Ar.

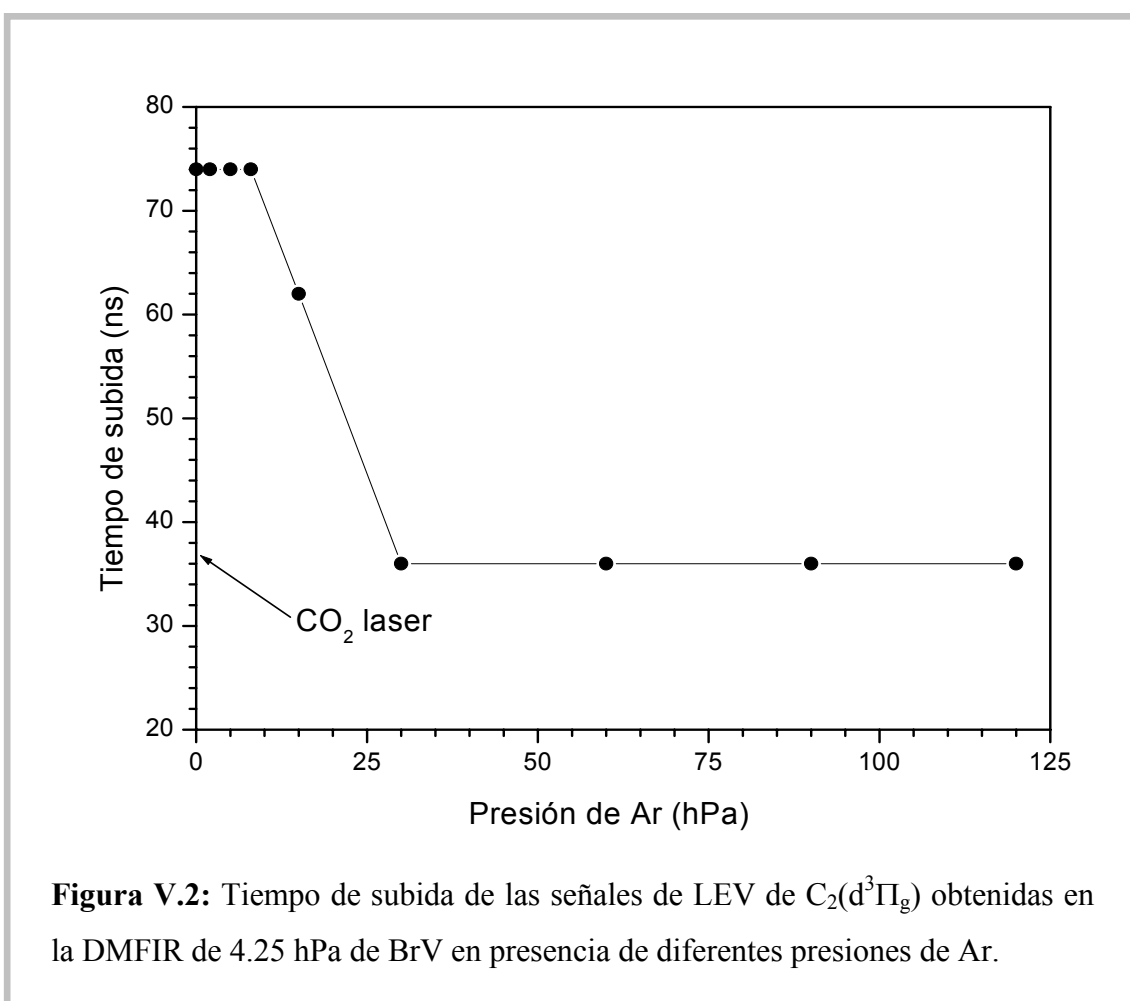
Hemos analizado anteriormente en el **apartado IV.1.5** el efecto que produce el gas monoatómico Ar en el proceso de DMFIR del BrV para dos concentraciones fijas de éste, 0.16 y 0.5 hPa. Recordemos que en nuestro caso las señales de LEV obtenidas en el proceso de disociación presentan dos máximos. El proceso no colisional de la DMFIR del BrV y las colisiones en el tiempo del pulso entre los productos excitados vibracionalmente son los responsables de la producción del  $C_2$  que da lugar al primer máximo (tiempos cortos). Los productos excitados que absorben fotones de la cola del pulso láser y colisionan produciendo  $C_2$  excitado da lugar al segundo máximo (tiempos largos). En otras palabras el origen de dichos máximos son los procesos colisionales que producen el radical  $C_2(d^3\Pi_g)$  a dos tiempos diferentes. Los efectos colisionales que provoca el Ar afectan también a la intensidad LEV del  $C_2$ . El aumento de la intensidad con la presión de hasta 12 hPa de Ar corresponde a un aumento de la disociación de BrV donde el efecto de *RHF* resulta dominante. En cambio a presiones superiores a 12 hPa de Ar tiene lugar una disminución del rendimiento a la que colaboran las relajaciones colisionales de las moléculas de BrV y del acetileno ambas excitadas vibracionalmente. Hemos elegido la presión de 4.25 hPa de BrV debido a que, para esta presión, las señales de LEV del  $C_2(d^3\Pi_g)$  presentan los dos máximos bien definidos e intensos.



**Figura V.1:** Señales de LEV del  $C_2(d^3\Pi_g)$  obtenidas en la DMFIR de 4.25 hPa de BrV en presencia de diferentes presiones de Ar. (—) 0 hPa de Ar; (—) 2 hPa de Ar; (—) 8 hPa de Ar; (—) 15 hPa de Ar; (—) 190 hPa de Ar.

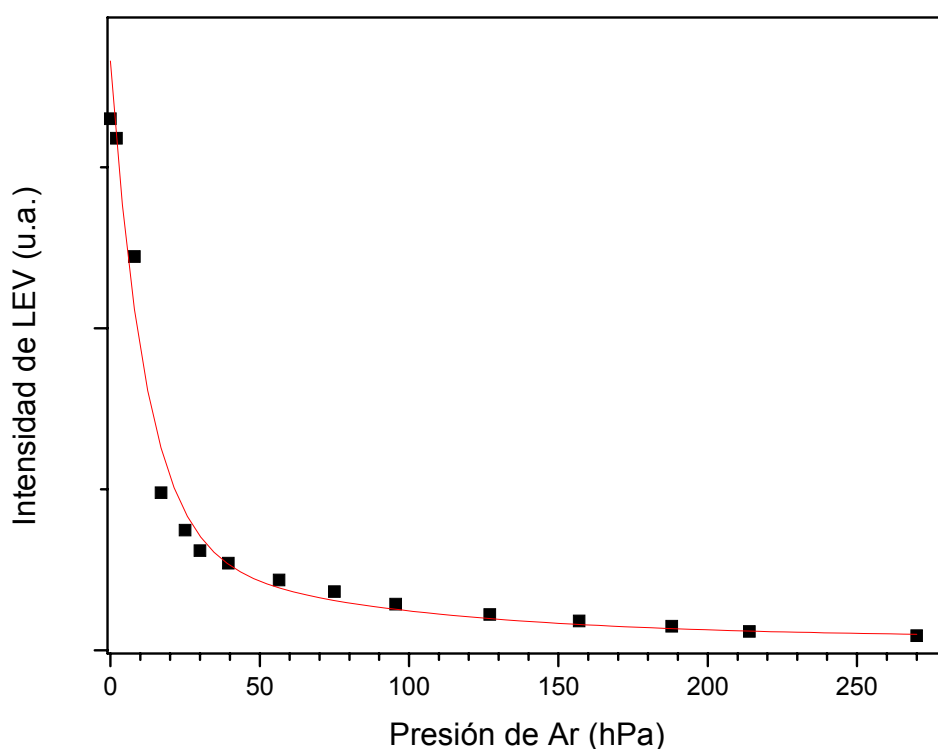
La variación del perfil temporal de la señal LEV para diferentes concentraciones de Ar permitirá estudiar el proceso de formación del  $C_2(d^3\Pi_g)$ . En la **Figura V.1** se presentan las señales normalizadas a la intensidad del primer máximo correspondiente a la DMFIR de 4.25 hPa de BrV en presencia de diversas presiones de Ar. En el inserto se muestran las señales correspondientes al primer máximo en una escala temporal ampliada y sin normalizar. Como puede verse el máximo a tiempos largos disminuye con la presión de Ar, desapareciendo prácticamente para presiones mayores de 8 hPa. Tal como habíamos descrito para presiones de BrV bajas (0.16 y 0.5 hPa), el tiempo al que aparece el máximo inicial es de 80 ns después del máximo del pulso láser. Para presiones de Ar hasta 15 hPa el retraso del máximo de la señal es el mismo, sin embargo, a partir de 15 hPa de Ar el tiempo al que se alcanza el máximo inicial respecto al pulso IR disminuye hasta llegar a 10 ns para una presión de 250 hPa de Ar.

En la **Figura V.2** se muestra la dependencia del tiempo de subida de la señal (que hemos tomado como la diferencia del tiempo correspondiente al 10 y 90 % del máximo de la intensidad de la señal) de LEV del primer máximo con la presión de Ar. Para presiones en el intervalo 0–8 hPa permanece constante e igual a 74 ns, entre 30 y 120 hPa disminuye hasta igualar el tiempo de subida del láser de CO<sub>2</sub>, 36 ns. De manera análoga el decaimiento del primer máximo disminuye con la presión. Estos comportamientos (subida y bajada de la señal) indican que existe un proceso secundario dependiente de la presión de Ar que desactiva el proceso de emisión del C<sub>2</sub>(d<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) como habíamos comentado en el **apartado IV.1.5**.



La intensidad de LEV disminuye exponencialmente con la presión de Ar como puede verse en la **Figura V.3**. Este comportamiento difiere con el encontrado para presiones inferiores de BrV (0.16 y 0.5 hPa de BrV **apartado IV.1.5**) pues, en el presente caso, la señal de LEV disminuye desde el inicio. La etapa de crecimiento ha desaparecido, lo que indica que el efecto de *RHF* es inferior a la desactivación vibracional del precursor

del  $C_2$ . Para presiones pequeñas de BrV (0.16 y 0.5 hPa), este efecto ocurría a partir de 12 hPa de Ar. La eficiencia de las colisiones homogéneas, importantes para esta presión de BrV, contribuye a sobrepasar el cuello de botella haciendo que el  $RHF$  sea menos importante. Además en esta disminución en la intensidad de la señal contribuye también el efecto de relajación por el Ar del acetileno excitado que suponemos que origina los fragmentos  $C_2$ . La posibilidad de una desactivación colisional del estado  $d^3\Pi_g$  del  $C_2$  al nivel electrónico fundamental ha sido descartada debido a que, como hemos visto anteriormente (**apartado IV.1.5**), el Ar no es eficiente en la desactivación de dicho estado en concordancia con lo encontrado con otros autores [Bau86].



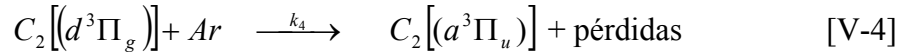
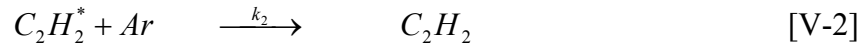
**Figura V.3:** Intensidad de LEV del  $C_2(d^3\Pi_g)$  obtenido en la DMFIR de 4.25 hPa de BrV en presencia de diferentes presiones de Ar.

Hemos formulado un modelo cinético para ajustarlo a los perfiles temporales del primer máximo, con el objetivo principal de clarificar los mecanismos de producción del fotofragmento  $C_2(d^3\Pi_g)$ , ya que en éste máximo se manifiestan los procesos

competitivos que tienen lugar en estos procesos. Los procesos involucrados en la DMFIR de 4.25 hPa de BrV en presencia de Ar que consideramos en el modelo son:

1. Absorción de fotones IR por parte de 4.25 hPa de BrV en presencia de Ar (reacción [V-1]).
2. Relajación del acetileno excitado formado por colisiones con el Ar y producción de  $C_2$  por colisiones homogéneas del  $C_2H_2^*$  formado en presencia del campo láser (reacción [V-2] y [V-3]).
3. En la ecuación [V-4] solo se han considerado las pérdidas de  $C_2(d^3\Pi_g)$  originadas fundamentalmente por la recombinación.

El planteamiento de las reacciones químicas es el siguiente:



$nh\nu$  representa los fotones IR absorbidos y,  $*$  indica que la especie está excitada vibracionalmente.

$k_1$ : es la velocidad de disociación del BrV al absorber fotones IR en presencia de Ar.

$k_2$ : es la velocidad de desactivación del  $C_2H_2^*$  a su estado fundamental vibracional por colisiones con moléculas de Ar.

$k_3$ : es la velocidad de ruptura del  $C_2H_2^*$  colisionando con si mismo y absorbiendo fotones IR en presencia de Ar.

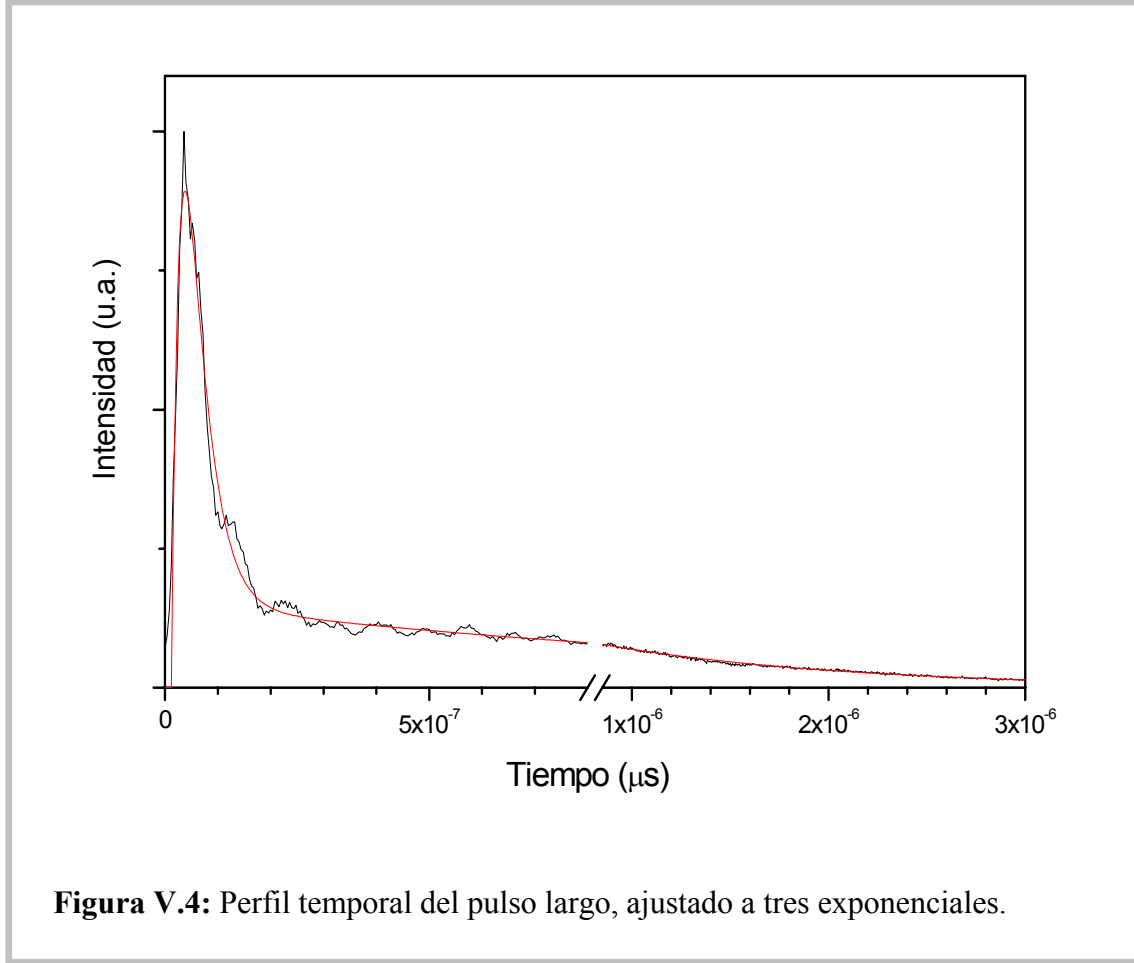
$k_4$ : es la velocidad de decaimiento espontáneo del estado  $C_2(d^3\Pi_g)$  al estado  $C_2(a^3\Pi_u)$  junto con pérdidas del  $C_2(d^3\Pi_g)$  por recombinación.

El pulso láser IR al ser suficientemente largo no puede despreciarse pues su duración es comparable a la de los procesos que tienen lugar en esta experiencia. Su perfil temporal,  $P(t)$  (**Figura V.4**), se ha ajustado a tres exponenciales, una correspondiente a la subida y dos a la bajada.

$$P(t) = a_1 e^{-\left(\frac{t-t_0}{t_1}\right)} + a_2 e^{-\left(\frac{t-t_0}{t_2}\right)} + a_3 e^{-\left(\frac{t-t_0}{t_3}\right)} \quad [\text{V-5}]$$

donde  $a_1 = -3.47$ ;  $a_2 = 3.27$ ;  $a_3 = 0.15$ ;  $t_0 = 0.012 \mu\text{s}$ ;  $t_1 = 0.017 \mu\text{s}$ ;  $t_2 = 0.034 \mu\text{s}$ ;  $t_3 = 1.26 \mu\text{s}$ .

En la **Figura V.4** se da el pulso largo junto con el ajuste empleando la ecuación [V-5].



La ecuación cinética correspondiente a la reacción química [V-1] es:

$$\frac{d[C_2H_3Br]}{dt} = -k_1 P(t) [C_2H_3Br] \quad [\text{V-6}]$$

Donde  $P(t)$  representa el perfil temporal del pulso láser, y cuya solución es:

$$[C_2H_3Br] = V_0 e^{-k_1 Q(t)} \quad [\text{V-7}]$$

donde

$$Q(t) = a_1 t_1 e^{\frac{t_0}{t_1}} \left( 1 - e^{-\frac{t}{t_1}} \right) + a_2 t_2 e^{\frac{t_0}{t_2}} \left( 1 - e^{-\frac{t}{t_2}} \right) + a_3 t_3 e^{\frac{t_0}{t_3}} \left( 1 - e^{-\frac{t}{t_3}} \right) \quad [\text{V-8}]$$

siendo  $V_0 = [\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}]$  la presión inicial del BrV y  $Q(t)$  el resultado de integrar el pulso láser de  $\text{CO}_2$ .

A partir de las reacciones [V-1], [V-2] y [V-3] se plantea la ecuación cinética:

$$\frac{d[C_2H_2^*]}{dt} = -k_2[C_2H_2^*] - k_3.P(t).[C_2H_2^*]^2 + k_1.P(t).V_0 e^{-k_1 Q(t)} \quad [\text{V-9}]$$

y a partir de las reacciones [V-2] [V-3] y [V-4] escribimos la variación de la concentración del  $C_2(d^3 \Pi_g)$ :

$$\frac{1}{2} \frac{d[C_2(d^3 \Pi_g)]}{dt} = k_3.P(t).[C_2H_2^*]^2 - k_4[C_2(d^3 \Pi_g)] \quad [\text{V-10}]$$

Las ecuaciones [V-9] y [V-10] se pueden escribir de la forma siguiente:

$$Y'(t) = k_1.P(t).V_0 e^{-k_1 Q(t)} - k_2 Y(t) - k_3.P(t).Y^2(t) \quad [\text{V-11}]$$

$$Z'(t) = 2k_3.P(t).Y^2(t) - 2k_4 Z(t) \quad [\text{V-12}]$$

donde  $Y(t) = [C_2H_2^*]$  y  $Z(t) = [C_2(d^3 \Pi_g)]$

Tenemos un sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias y no lineales que no se puede resolver analíticamente, pero sí numéricamente. Para poder resolver estas ecuaciones se ha elaborado un programa informático, que utiliza las rutinas D02PCF, E04FDF y E04YCF de la librería Fortran Nag-Mark 15.

De una parte la D02PCF y sus rutinas asociadas (D02PVF, D02PYF), conociendo los valores iniciales, resuelven el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y de primer orden.

De otra parte la rutina E04FDF minimiza los valores obtenidos utilizando un método de mínimos cuadrados, estimando sus errores. Y por último la rutina E04YCF estima para un ajuste dado, las desviaciones típicas de los parámetros optimizados (minimizados).

Para las curvas experimentales, que se ajustan con el modelo descrito anteriormente, la cantidad que se hace mínima es simplemente la suma de las diferencias al cuadrado entre los valores experimentales y los calculados.

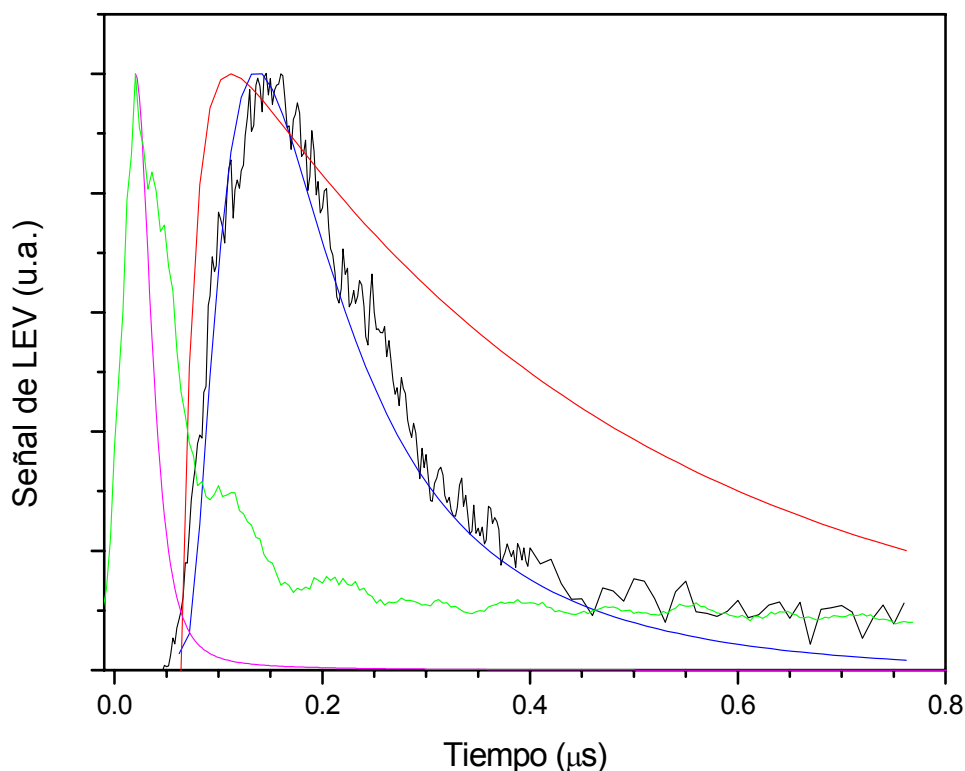
Para tener una primera aproximación (de un orden de magnitud) de los parámetros en nuestro caso, hemos ajustado por separado la señal correspondiente a cada presión de Ar. Basándonos en la bibliografía [Law01] [Law02], hemos fijado el valor del parámetro  $k_1$  para una temperatura de 2200 K, temperatura a la que se ha producido el radical  $C_2$  (**ver capítulo IV**) para ajustar los demás parámetros. La solución obtenida para cada parámetro de cada señal es un promedio de 4 soluciones posibles y admitidos. Estas soluciones son elegidas de manera que el error experimental fuese menor, cogiendo como criterio la desviación estándar. Una vez obtenidos los valores de los parámetros para todas las presiones de Ar hemos representado éstos frente a la presión de gas monoatómico. Por último, hemos hecho también un ajuste colectivo de los parámetros sin embargo este procedimiento no mejoró los resultados.

## V.2 RESULTADOS DEL MODELO CINÉTICO.

En la **Figura V.5** se muestra la variación de la concentración del BrV para pulso largo, ecuación [V-7]. Mostramos en la misma figura la señal LEV del  $C_2(d^3\Pi_g)$  obtenido en la DMFIR de 4.25 hPa en presencia de 15 hPa de Ar junto con el ajuste obtenido a partir de la resolución numérica de la ecuación [V-12]. En la misma figura se presenta además la concentración del acetileno obtenida a partir de la resolución de la ecuación [V-11]. El pulso láser IR se muestra también en misma la figura (**Figura V.5**).

Como puede verse en la **Figura V.5** la evolución temporal del BrV obtenida a partir de la ecuación [V-7] tiene una caída exponencial y alcanza su máximo en el tiempo máximo del pulso IR es decir a 20 ns. Esta intensidad se detecta prácticamente a 150 ns. Los máximos tanto del acetileno como del  $C_2$  están retrasados con respecto al BrV, el primero alcanza su máximo a 112 ns en cambio el segundo a 142 ns.





**Figura V.5:** (–) Señal LIF de  $C_2(d^3\Pi_g)$  obtenida en la DMFIR de 4.25 hPa en presencia de 15 hPa de Ar; (–) Ajuste de la señal  $C_2(d^3\Pi_g)$  obtenido a partir de la resolución de la ecuación [V-12]. (–) Variación temporal de la concentración de  $C_2H_2^*$  obtenida a partir de la resolución numérica de la ecuación [V-11]. (–) Variación temporal de la concentración de BrV obtenida a partir de la ecuación [V-7]; (–) Pulso láser infrarrojo.

En la **Figura V.6** se muestra la velocidad de disociación de la molécula de BrV cuando variamos la presión de Ar. Como se puede ver en la figura el comportamiento es lineal. Este comportamiento lineal indica que el gas inerte aumenta la disociación del BrV. A partir de la pendiente de la **Figura V.6**, hemos calculado la constante de velocidad de excitación y disociación de BrV, resultando ser  $1.74 \times 10^{-10} \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$ . Varios autores han estudiado la disociación térmica del BrV [Lip76] [Sai79]. El trabajo más reciente de la descomposición térmica es reportado por Laws y colaboradores [Law01] [Law02]. Estos últimos han estudiado la pirolisis del BrV a temperaturas desde 800 hasta por encima de 2000 K. Han mostrado que el proceso

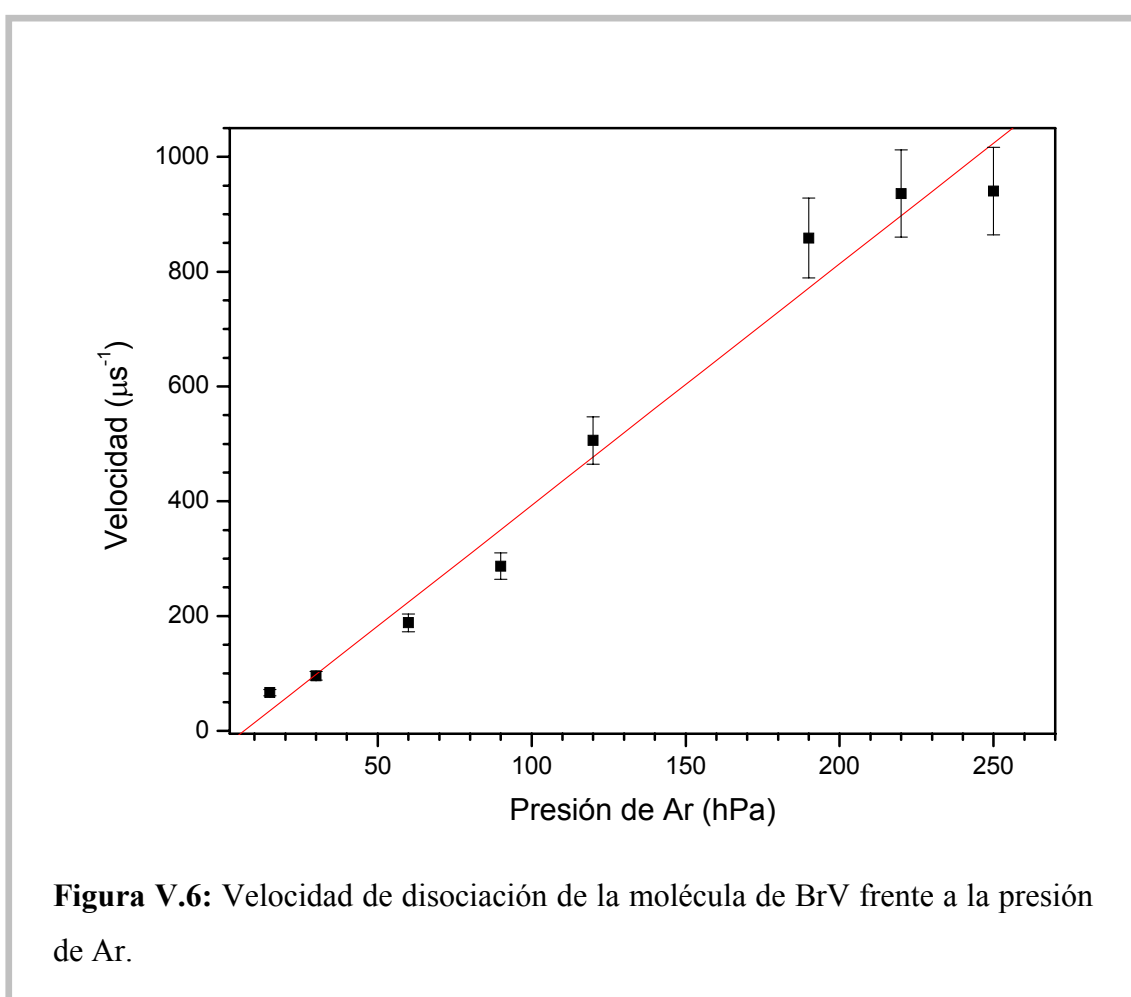
dominante es la eliminación molecular de HBr como ocurre también en la DMFIR del BrV. Los datos se ajustan razonablemente a una función de Arrenius del tipo:

$$\ln(k) = 37 - \frac{3 \cdot 10^4}{T} \quad (\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad [\text{V-13}]$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de disociación térmica del BrV y  $T$  la temperatura.

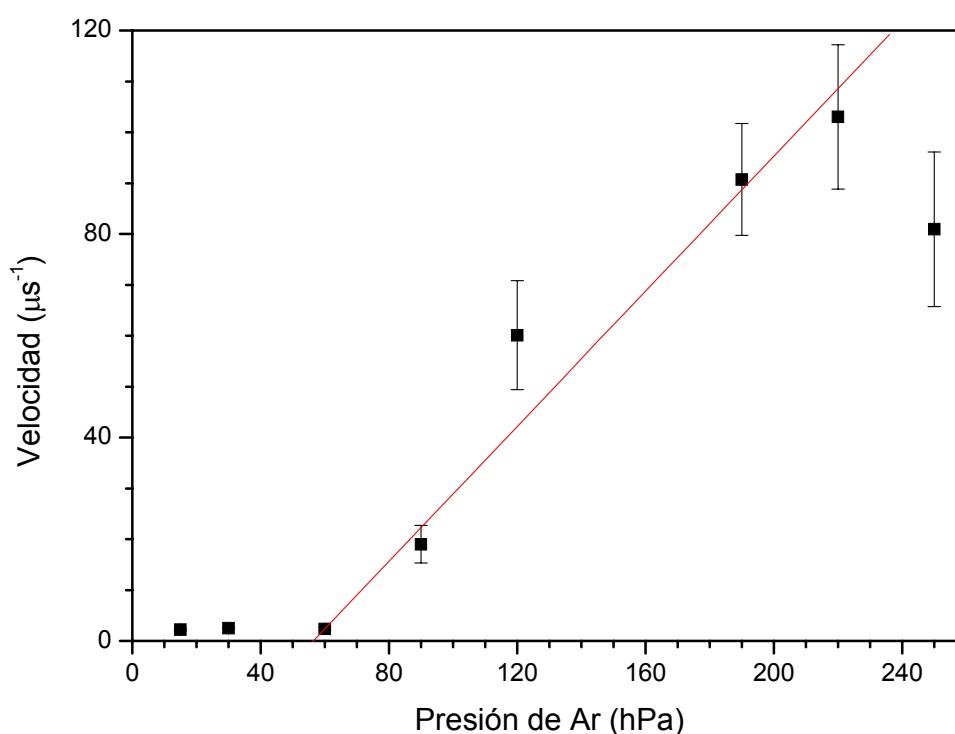
Nuestro valor obtenido de la **Figura V.6** es,

$$k = 1.74 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad [\text{V-14}]$$



Resolviendo la ecuación [V-13], obtenemos una temperatura de aproximadamente 2500 K. Nuestro valor de la constante de velocidad de excitación y disociación obtenida es parecido a una constante de velocidad de descomposición térmica (pirolisis) del BrV obtenida por Laws y coautores [Law01] [Law02] para una temperatura aproximada a 2500 K.

En la **Figura V.7** se presenta la velocidad de relajación del acetileno en presencia de diferentes presiones de Ar. En el intervalo de presiones de Ar entre 15 y 60 hPa el gas monoatómico no tiene efecto sobre la velocidad de relajación del  $C_2H_2$ . A presiones de Ar añadido, mayores que 60 hPa la dependencia con el gas buffer es lineal. Hemos obtenido una constante de velocidad de relajación del acetileno por Ar de  $2.19 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figura V.7:** Velocidad de relajación del acetileno en presencia de diferentes presiones de Ar.

Existen varios trabajos que reportan unas constantes de velocidad de desactivación, relativos a diferentes niveles vibrorotacionales de  $C_2H_2$  en presencia de gas monoatómico Ar, y se han recopilado en la **Tabla V.1**. Midiendo el decaimiento de las señales de fluorescencia inducida por láser de los niveles  $v=0,1,2$  del  $\tilde{A}C_2H_2$  en presencia de gas monoatómico de Ar, Stephenson y King [Ste84], obtuvieron unas constantes de desactivación de estos niveles del estado  $\tilde{A}C_2H_2$ ,  $k$  de  $1.1 \times 10^{-11}$ ,  $4.3 \times$

$10^{-11}$  y  $2.32 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivamente. Otro trabajo de Dopheide y coautores [Dop94] calculan el decaimiento de las señales LIF e obtienen, una constante de desactivación del nivel rovibracional ( $\nu=1$ ,  $J=9$ ) del estado  $\tilde{A} \text{C}_2\text{H}_2$  en presencia de Ar, de  $4.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . En estos trabajos el estado  $\tilde{A} \text{C}_2\text{H}_2$  se excita mediante irradiación UV, y la señal de fluorescencia se obtiene empleando la técnica LIF.

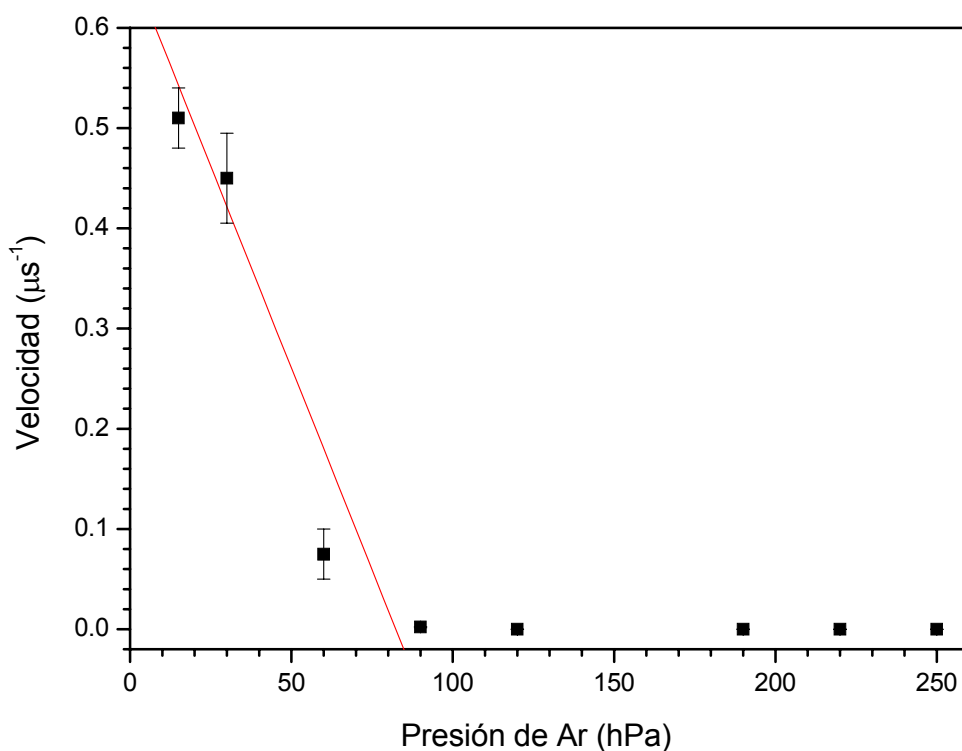
Tobiason y colaboradores [Tob94] mediante transferencia de energía en niveles de moléculas de acetileno altamente excitados, han calculado una constante de velocidad con el acetileno de  $5.10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  desde el estado vibracional  $\nu_1+\nu_3+2\nu_4$  al  $3\nu_3$ . Williams y coautores estudiaron mediante LIF el acetileno como especie intermediaria y formado en llamas de propano, obtuvieron una constante de velocidad de desactivación del nivel ( $V^2K^2$ ,  $J=9$ ) del estado  $\tilde{A} \text{C}_2\text{H}_2$  de,  $1.90 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . En definitiva, el valor de la constante de velocidad obtenida por nosotros es del mismo orden y está en concordancia con los valores tabulados en la bibliografía [Ste84] [Tob94] [Dop94] para los niveles  $\nu_3 = 0,1$  y es un orden de magnitud menor que los obtenidos por Williams y coautores [Wil02] probablemente por la mayor excitación del acetileno obtenido por estos autores.

**Tabla V.1:** Constantes de velocidad de desactivación de diferentes estados vibracionales del  $\text{C}_2\text{H}_2$  en presencia de Ar, dadas en la bibliografía.

Estado Vibracional	k ( $\text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ )
( $\nu_3$ , $\nu_1+\nu_2+\nu_3+2\nu_4$ )	$5.10 \times 10^{-11}$ [Tob94]
$\tilde{A} \text{C}_2\text{H}_2 (V^2K^2)$	$1.90 \times 10^{-10}$ [Wil02]
$\tilde{A} \text{C}_2\text{H}_2 (\nu_3=1)$	$4.40 \times 10^{-11}$ [Dop94]
$\tilde{A} \text{C}_2\text{H}_2 (\nu_3=0)$	$1.10 \times 10^{-11}$ [Ste84]
$\tilde{A} \text{C}_2\text{H}_2 (\nu_3=1)$	$4.30 \times 10^{-11}$ [Ste84]
$\tilde{A} \text{C}_2\text{H}_2 (\nu_3=2)$	$23.2 \times 10^{-11}$ [Ste84]

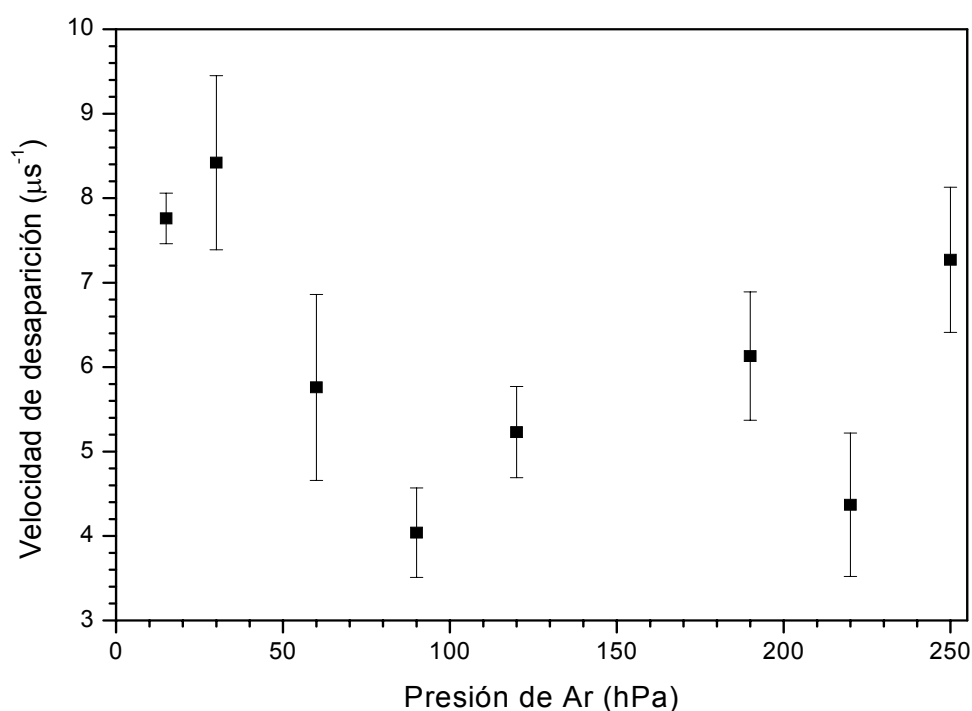
La velocidad de disociación del acetileno colisionando consigo mismo, en presencia de Ar y absorbiendo el pulso láser IR, reacción química [V-3], se muestra en la **Figura V.8**. Como se ve, hasta 60 hPa de Ar la presión de este gas inhibe fuertemente la disociación de acetileno por colisiones homogéneas. A partir de 60 hPa la relajación

vibracional que tiene lugar (**Figura V.7**) junto con la disminución en la probabilidad de colisión de las moléculas de acetileno excitadas, inhiben el proceso. Hasta 60 hPa de Ar se obtiene una constante de disociación en valor absoluto de,  $3.32 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



En la **Figura V.8**: Velocidad de disociación del acetileno colisionando consigo mismo en presencia de diferentes presiones de Ar.

En la **Figura V.9** se presenta la velocidad de decaimiento espontáneo del estado  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$  al estado  $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$  junto con la velocidad de las diferentes pérdidas del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$  (recombinación, difusión...), hemos obtenido un promedio de  $5.74 \mu\text{s}^{-1}$ . En el **apartado IV.3.1.6** hemos encontrado que la velocidad de desaparición del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$  para una presión de 0.16 hPa de BrV en presencia de 20 hPa de Ar es de  $0.35 \mu\text{s}^{-1}$ . Este promedio es un orden de magnitud mayor, podría tener sus orígenes a que el número de colisiones homogéneas es mayor en este caso (4.5hPa de BrV frente a 0.16hPa de BrV).



**Figura V.9:** Velocidad de pérdida del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$  en presencia de diferentes presiones de Ar.

## RESUMEN.

Hemos tratado los resultados del estudio de los procesos de excitación y disociación de la molécula de BrV añadiendo diferentes cantidades de Ar a 4.25 hPa de BrV mediante LEV con un modelo de ecuaciones cinéticas. Mediante este modelo cinético hemos obtenido una constante de velocidad de disociación del BrV en presencia de Ar de  $1.74 \times 10^{-10} \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$ , nuestro valor obtenido es parecido a una constante de velocidad de descomposición térmica (pirolisis) del BrV obtenida por Laws y coautores [Law01] [Law02] para una temperatura aproximada a 2500K. Una velocidad de relajación vibracional de  $\text{C}_2\text{H}_2$  por Ar de  $2.19 \times 10^{-11} \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$  en concordancia con trabajos bibliográficos [Ste84] [Dop94] [Tob94] [Wil02]. También hemos estimado un promedio del valor de pérdida del  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$ .

## CONCLUSIONES GENERALES:

1. La Disociación Multifotónica Infrarroja del BrV produce como productos gaseosos finales:  $C_2H_2$ , HBr y  $H_2$ . Se forman además productos adicionales como el  $C_4H_2$  y un depósito sólido, cuando se emplea una fluencia relativamente alta del orden de  $204 \text{ J cm}^{-2}$ . Estos depósitos han sido analizados mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, habiéndose obtenido que su composición mayoritaria son hollines carbonáceos. Hemos analizado también estos depósitos sólidos mediante espectroscopía Raman. Del estudio de las bandas G y D de estos hollines comparado con datos de la bibliografía se deduce que las muestras producidas por DMFIR presentan valores bajos de dureza y densidad. Estas características son indicativas de un alto contenido en hidrógeno, lo que se correlaciona con la ausencia en nuestros espectros de la banda a  $600 \text{ cm}^{-1}$ . El “gap” óptico de nuestras muestras carbonáceas se encuentra en el intervalo 1.0 - 1.2 eV y su tamaño cristalino varía entre 30 y 130 Å.
2. Mediante el análisis de la luminiscencia visible emitida en la DMFIR hemos detectado y estudiado las especies  $C_2(d^3\Pi_g)$  y  $CH(A^2\Delta)$  formadas electrónicamente excitadas. Hemos establecido que la disociación del BrV tiene lugar a través de un proceso no colisional, mientras los fotofragmentos  $C_2$  y CH se forman en un proceso de disociación colisional secundario del  $C_2H_2$  excitado vibracionalmente en presencia del pulso láser infrarrojo.  
Hemos mostrado que el fondo continuo que se observa en el espectro de emisión es debido a partículas sólidas de carbono que se forman calientes, emitiendo según la ley de Planck a una temperatura de  $3500 \pm 200 \text{ K}$ .  
Hemos mostrado además que la presencia de hasta 12 hPa de Ar aumenta el rendimiento de la disociación mediante el efecto *Rotational Hole Filling*, aumentando la formación del  $C_2$  excitado electrónicamente que se desactiva para presiones mayores de Ar.
3. Hemos llevado a cabo estudios con resolución temporal de la emisión de fluorescencia infrarroja producida en la DMFIR del BrV en diferentes condiciones experimentales. Hemos detectado la excitación vibracional inicial

del BrV y la formación de HBr excitado vibracionalmente. Estos resultados han permitido demostrar el carácter unimolecular del proceso de disociación y proponer que, cuando la disociación se lleva a cabo en condiciones colisionales, el canal predominante es vía 3-centros. A partir de las señales temporales de la luminiscencia espontánea infrarroja, hemos obtenido unas constantes de apagamiento de la emisión IR del HBr\* excitado vibracionalmente con el BrV puro y en presencia de Ar. Para valores por encima de 1 hPa de concentración inicial del gas padre, la formación del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> resulta ser colisional.

4. Hemos hecho uso de la técnica de fluorescencia inducida por láser para detectar los fotofragmentos C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>), CH(X<sup>2</sup>Π) y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en su estado electrónico fundamental, producidos en la DMFIR del BrV. Hemos encontrado que la población del estado a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> se forma vibrotacionalmente caliente, estimando unas temperaturas vibracionales y rotacionales  $T_V \approx 2200 \pm 200$  K y  $T_R \approx 2240 \pm 200$  K respectivamente, en concordancia con los valores calculados mediante simulación de los espectros de excitación. La estructura rotacional desaparece cuando el espectro de excitación del C<sub>2</sub> se lleva a cabo en presencia de Ar. En este caso, simulando este espectro se obtiene una temperatura vibracional  $T_V \approx 1700 \pm 150$  K, indicando que el gas monoatómico enfría ligeramente la temperatura vibracional.
5. Existe, durante el tiempo que transcurre entre la llegada del láser de disociación y el de prueba, una competencia entre los procesos de formación, difusión o expansión y recombinación, siendo este último proceso el que controla la desaparición del C<sub>2</sub>. Hemos obtenido un umbral de presión en la detección del C<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) mediante LIF de aproximadamente 0.15 hPa, que tiene el mismo origen que el encontrado en las experiencias de LEV y, confirma el carácter colisional de la producción del C<sub>2</sub> observado en la DMFIR del BrV. Hemos calculado un valor del tiempo de vida no colisional del C<sub>2</sub>(d<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) de 104 ns. También hemos obtenido un valor de la constante de velocidad de desactivación de este estado con el BrV y los demás productos formados de  $k = 5.0 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>. molécula<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>.



6. La adición del Ar da lugar a un aumento en la detección del  $C_2(a^3\Pi_u, v=0)$  debida a la relajación vibrorotacional de especies producidas únicamente en el estado electrónico fundamental, junto con el incremento del rendimiento de la disociación unimolecular de BrV por efecto de *RHF*. Hemos observado que la fluencia del haz infrarrojo no cambia la proporción de  $C_2(a^3\Pi_u)$  producida vibracionalmente fría con respecto a la producida vibracionalmente excitada. Además cuando se añade Ar a 0.16 hPa de BrV se forma 5 veces mas población vibracionalmente excitada que en el nivel fundamental,  $v'' = 0$ , mientras que para 0.5 hPa de BrV este aumento es solo de 2.5 veces.
  
7. En la DMFIR de 0.5 hPa de BrV la presencia de 10 hPa de  $CF_2HCl$  induce un aumento en la disociación del BrV en un factor 3.5. Este aumento se explica mediante la transferencia de energía  $V-V'$  por la cual el BrV se desexcita a su nivel fundamental volviendo a ser resonante con la radiación láser, venciendo la barrera anarmónica, lo que induce un aumento en el rendimiento de la disociación y en el  $C_2$  formado. Esta transferencia de energía es posible debido a que el  $CF_2HCl$  tiene dos bandas de combinación  $v_5+v_9$  y  $v_7-v_6$ , a 960 y 924  $cm^{-1}$ , respectivamente. En nuestro caso la banda  $v_5$  del BrV se aproxima a la banda  $v_7-v_6$  del  $CF_2HCl$ , facilitando por tanto, el proceso de transferencia de energía. La evolución temporal del  $C_2(a^3\Pi_u)$  obtenido en la DMFIR del 0.5 hPa de BrV en presencia de 10 hPa de  $CF_2HCl$  es cualitativamente diferente a lo obtenido cuando el gas buffer es el Ar. Mientras la transferencia de energía vibracional  $V-V'$  entre ambas moléculas (BrV,  $CF_2HCl$ ) produce también un aumento de la concentración del  $C_2(a^3\Pi_u)$ , el tiempo del máximo es menor en este caso y la velocidad de decaimiento mayor. Asignamos estas dos últimas características a un proceso de desaparición del  $C_2$  por colisiones binarias obteniendo una constante de velocidad para este proceso de  $4.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Por otra parte hemos calculado la constante de desactivación del  $C_2(d^3\Pi_g)$  con el difluoroclorometano siendo el resultado de  $5.84 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
  
8. Hemos realizado experiencias de irradiación dicromática para calentar vibracionalmente el  $CF_2HCl$ . Obtenemos que el aumento de la señal de  $C_2(a^3\Pi_u)$ , inducido por la presencia de  $CF_2HCl$  respecto al producido en el caso

de BrV puro, es menor cuando el freón es calentado previamente que cuando permanece frío. La contribución de la más rápida recombinación de las especies  $C_2(a^3\Pi_u)$  y  $CF_2HCl$  caliente, junto con la menor transferencia V-V' en estas condiciones y las oscilaciones de presión producidas por la variación de la energía transnacional del  $CF_2HCl$  a causa del calentamiento, dan lugar a la disminución de la intensidad de la señal LIF del  $C_2(a^3\Pi_u)$  en presencia del freón calentado (irradiación dicromática) respecto a cuando el freón permanece frío (irradiación monocromática).

9. La dependencia del fragmento  $CH(X^2\Pi)$  con la presión indica que la formación del  $CH(X^2\Pi)$  es claramente colisional. Hemos obtenido un tiempo de vida no colisional del  $CH(A^2\Delta)$  de 492 ns y, una velocidad de desactivación del  $CH(A^2\Delta)$  con el BrV y los productos formados en la disociación para en el nivel  $v=0$  de  $5.93 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ .
10. Mediante la asignación del espectro de dispersión, hemos podido detectar la formación de  $\tilde{A}C_2H_2$  en la DMFIR del BrV. Hemos obtenido también los espectros de dispersión del  $C_2H_2$  excitado a través de una transferencia de energía tipo V-V' utilizando  $SF_6$  como molécula sensitizadora y del formado en la DMFIR del CES. La coincidencia de los espectros nos permite asegurar la asignación realizada. Todo ello refuerza el esquema de la DMFIR propuesto en esta Memoria.
11. Hemos planteado un modelo cinético para analizar los resultados obtenidos en los experimentos de LEV añadiendo diferentes cantidades de Ar a 4.25 hPa de BrV. Mediante este modelo hemos obtenido una constante de velocidad de disociación del BrV en presencia de Ar de  $1.74 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ , valor que es análogo a la constante de velocidad de descomposición térmica del BrV obtenida para una temperatura aproximada de 2500 K y dada en la bibliografía. También se ha obtenido la velocidad de relajación vibracional del  $C_2H_2$  por Ar siendo de  $2.19 \times 10^{-11} \text{ molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ , en concordancia con otros autores. Por último, hemos estimado un promedio del valor de pérdida del  $C_2(d^3\Pi_g)$ .

**BIBLIOGRAFÍA**

- [Abr82] E. Abramson, C. Kittrell, James L. Kinsey and R. W. Field, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 2293.
- [Abr95] S. A. Abrash, R. W. Zehner, G. J. Mains and L. M. Raff, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 2959.
- [Ake87] P. M. Aker, B. J. Niefer, J. J. Sloan and H. Heydtmann, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 203.
- [Alc04] A. N. Alcaraz, J. Codnia and M. L. Azcárate, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **165** (2004) 209.
- [Amb74] R. V. Ambartzumian, N. V. Chekalin, V. S. Doljikov, V. S. Letokhov and E. A. Ryabov, *Chem. Phys. Lett.*, **25** (1974) 515.
- [Amb75] R. V. Ambartzumian, N. V. Chekalin, V. S. Letokhov, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys. Lett.*, **36** (1975) 301.
- [Amb76] R. V. Ambartzumian, N. P. Furzikov, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Makarov and A. A. Puritzky, *Opt. Commun.*, **18** (1976) 517.
- [Amb77] R. V. Ambartzumian and V. S. Letokhov, “*Chemical and Biochemical Applications of Lasers*”, Vol. 3, C. B. Moore (Ed.), Academic Press (1977).
- [Amo05] S. Amoruso, G. Ausanio, M. Vitiello and X. Wang, *Appl. Phys. A*, **81** (2005) 981.
- [And92] D. L. Andrews “*Applied Laser spectroscopy Thecniques, Instrumentation and Applications*” VCH Publishers, Inc.
- [Acq02] S. Acquaviva and M. L. De giorgi, *Appl. Surf. Scien.*, **197-198** (2002) 21.
- [Ash81] M. N. R. Ashfold y G. Hancock, “*Gas Kinetics and Energy Transfer*”, The Chemical Society, Vol. 4, Londres (1981).
- [Ath05] H. Athalin and S. Lefrant, *J. Raman Spectrosc.*, **36** (2005) 400.
- [Ava77] O. N. Avatkov, V. N. Bagratashvili, I. N. Knyazev, Y. R. Kolomiiskii, V. S. Letokhov, V. V. Lobko and E. A. Ryabov, *Sov. J. Quantum Electron*, **7** (1977) 412.
- [Bag85] V. N. Bargatashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov and E. A. Ryabov “*Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*”, OPA (Amsterdam) 1985.
- [Bai06] B. Bai, H. H. Sawin and B. A. Cruden, *J. Appl. Phys.*, **99** (2006) 013308.
- [Bal06] S. Balaji Y. Djaoued and J. Robichaud, *J. Raman Spectrosc.*, **37** (2006) 1416.
- [Bao91] Y. Bao, R. S. Urdahl and W. M. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 808.

- [Bar87] A. V. Baranov, A. N. Bekhterev, Y. S. Brovich and V. I. Petrov, *Opt. Spectrosc. USSR*, **62** (1987) 612.
- [Bar78] A. P. Baronavski and J. R. McDonald, *Chem. Phys. Lett.*, **56**, (1978) 369.
- [Bar90] P. Bartolomé, M. Castillejo, J. M. Figuera and M. Martín, *J. Photochem. and Photobiol. , A: Chemistry*, **54** (1990) 11.
- [Bau86] W. Bauer, K. H. Becker, M. Bielefeld and R. Meuser, *Chem. Phys. Lett.*, **123** (1986) 33.
- [Bek80] K. H. Becker, H. H. Brenig and T. Tatarczik, *Chem. Phys. Lett.*, **71** (1980) 242.
- [Bel06] L. Bellot-Gurlet, S. Pagès-Campagna and C. Coupry, *J. Raman Spectrosc.*, **37** (2006) 962.
- [Bem90] Z. Bembenek, R. Kepa, A. Para, M. Rytel, M. Zachwieja, J. D. Janjić and E. Max, *J. Molec. Spectr.*, **139** (1990) 1.
- [Ben05] J. M. Benevides, S. A. Stacy Overman and G. J. Jr. Thomas, *J. Raman Spectrosc.*, **36** (2005) 279.
- [Ber74] M. J. Berry, *J. Chem. Phys.*, **61** (1974) 3114.
- [Bet91] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brown and M. S. de Veries, *Chem. Phys. Lett.*, **179** (1991) 181.
- [Bia77] S. E. Bialkowski and W. A. Guillory, *J. Chem. Phys.*, **67** (1977) 2061.
- [Bia78] S. E. Bialkowski and W. A. Guillory, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 3339.
- [Bla77] J. G. Black, E. Yablonovitch, N. Bloembergen and S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.*, **38** (1977) 1131.
- [Boh83] C. E. Bohren and D. R. Huffman, “*Absorption and scattering of light by small particles*” Wiley, New York, 1983.
- [Boo96] J. -P. Booth, G. Hancock, and M. J. Toogood, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 47.
- [But96] L. J. Butler, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 12801.
- [Cab85 Cab85] J. F. Caballero and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 1332.
- [Cab95] M. L. Cabalín and J. J. Laserna, *Talanta*, **42** (1995) 1379.
- [Cam78] J. D. Campell, M. H. Yu and C. Wittig, *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978) 413.
- [Cam08] J. J. Camacho, L. Díaz, M. Santos, D. Reymann and J. M. L. Poyato, *J. Phys. D: Appl. Physics.*, **41** (2008) 105201.
- [Can76] C. D. Cantrell, H. W. Gaalbraith, *Opt. Commun.*, **18** (1976) 513.
- [Can86] C. D. Cantrell Topics in Current Physics “*Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*” Springer-Verlag Berlin 1986.

- [Car84] T. Carrington, Jr., L.M. Hubbard, H.F. Schaefer III and W.H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 4347.
- [Car06] A. Carvalho, G. Hancock and M. Saunders, *Phys. Chem. and Chem. Phys.*, **8** (2006) 4337.
- [Car08] P. Carmona, A. Rodríguez-Casado, I. Alvarez, E. de Miguel and A. Toledano, *Biopolymers*, **89** (2008) 548.
- [Cas97a] M. Castillejo, M. Martín, R. De Nalda, J. Solís, *Chem. Phys. Lett.*, **268** (1997) 465.
- [Cas97b] M. Castillejo, R. De Nalda, M. Oujja, L. Díaz, M. Santos, *J. Photochem. And Photbio. : A. chem.*, **110** (1997) 107.
- [Cas07] K. Castro, A. Sarmiento, E. Princi, M. Pérez-Alonso, M. D. Rodríguez-Laso, S. Vicini, J. M. Madariaga and E. Pedemonte, *Trends in Anal. Chem.*, **26** (2007) 347.
- [Che88] Y. Chen, D. M. Jonas, C. E. Hamilton, P. G. Green, J. L. Kinsey, R. W. Field and B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **92** (1988) 329.
- [Che89] Y. Chen, D.M. Jonas, J. L. Kinsey and R. W. Field, *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 3976.
- [Che90] X. Chen., and J. Mazumder, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 2178.
- [Che94] C. Chen, Y. Sheng, S. Yu and X. Ma, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 5727.
- [Che98] C. Chen, F. Wang, Y. Chen and X. Ma, *Chem. Phys.*, **230** (1998) 317.
- [Coh97] M. A. Cohenford, T. A. Godwin, F. Cahen, P. Bahandare, T. A. Caputo and P. Rigas, *Gynecol. Oncol.*, **66** (1997) 59.
- [Col06] P. Colomban and V. Milande, *J. Raman Spectrosc.*, **37** (2006) 606.
- [Con66] J. Connes and P. Connes, *J. Opt. Soc. Ame.*, **56** (1966) 896.
- [Cra83] B. B. Craig, W. L. Faust and R. G. Weiss, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 1286.
- [Cro82] D. R. Crosley, *J. Chem. Education*, **59** (1982) 446.
- [Cue83] E. A. Cuellar, S. S. Miller, T. J. Marks and E. Weitz, *J. Am. Chem. Sos.*, **105** (1983) 4580.
- [Cue94] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. M. -Alonso and J. M. D. Toscón, *Carbón*, **32** (1994) 1523.
- [Dan74] L. Danylewych and R. W. Nicholls, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **339** (1974), 197.
- [Deh90] K. Dehe, H. Heydtmann and U. Schwanke, *Chem. Phys.Lett.*, **169** (1990) 603.
- [Dev76] D. V. Dever and E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5055.
- [Día93] L. Díaz, M. Santos, C. L. Siguenza and S. A. Simeonov, P. F. González-díaz, J. A. García Domínguez, R. Fajgar, J. Pola, Z. Bastl and J. Tláškal, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 3907.

- [Día94] L. Díaz, M. Santos, C. L. Sigüenza and S. A. Trushin, *Surface Engineering*, **10** (1994) 230.
- [Dol86a] V. S. Doljikov, Yu. S. Doljikov, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, A. L. Malinovsky and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.*, **102** (1986) 155.
- [Dol86b] Yu. S. Doljikov, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, A. L. Malinovsky and E. A. Ryabov, *Sov. Phys. JETP*, **63** (1986) 1161.
- [Don82] D. J. Donaldson, D. G. Watson and J. J. Sloan, *Chem. Phys.*, **68** (1982) 95.
- [Don86] D. J. Donaldson and S. R. Leone, *Chem. Phys. Lett.*, **132** (1986) 240.
- [Dop94] R. Dopheide, W. Cronrath and H. Zacharias, *Chem. Phys. Lett.*, **222** (1994) 191.
- [Dou06] D. I. Doughan, L. M. Raff, M. G. Rockley, M. Hagan, P. M. Agrawal and R. Komanduri, *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 054321.
- [Dre82] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Light scattering in Solids III, Top. Phys.*, **51** (1982) 3.
- [Dre96] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of fullerenes Carbon Nanotubes*, (Academic Press, New York 1996).
- [Dri78] Handbook of Optics, “*Optical society of America*”, edited by W. G. Driscoll (McGraw-Hill, New York, 1978).
- [Dul83] M. T. Dulgnan, E. Grunwald and S. Spelser, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 4387.
- [Ehb93] M. Ehbrecht, M. Faerber, F. Rahmund, V. V. Smirnov, O. Stelmakh and F. Huisken, *Chem. Phys. Lett.*, **214** (1993) 34.
- [Erv89] K.M. Ervin, J. Ho, and W. C. Linerberger, *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 5974.
- [Eur06] V. Eurokhimovich, M. Talyshinsky, Y. Souprun and M. Huleihel, *J. Molec. Struc.*, **792-793** (2006) 5974.
- [Fai82] P. W. Fairchild, G. P. Smith and D. R. Crosley, “*Nineteenth Symposium International on Combustion*”. *The Combustion Institute, Pittsburgh*, 1982, P.107.
- [Fai83] P. W. Fairchild, G. P. Smith and D. R. Crosley, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 1795.
- [Fil79a] S. V. Filseth, J. Danon, D. Feldmann, J. D. Cambell and K. H. Welge, *Chem. Phys. Lett.*, **66** (1979) 329.
- [Fil79b] S. V. Filseth, G. Hancock, J. Fournier and K. Meier, *Chem. Phys. Lett.*, **61** (1979) 288.
- [Ger41] L. Gerö, *Z. Physik*, **118** (1941) 27.
- [God77] R. J. Gody, M. J. Sabety-Dzvonik and W. M. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 2145.
- [Gol90] J. E. M. Goldsmith and D. T. B. Kearsley, *Appl. Phys. B.*, **50** (1990) 371.

- [Gul57] C. W. Gullinkson and J. R. Nielson, *J. Mole. Spectro.*, 1 (1957) 78.
- [Hall78] J. H. Hall Jr, M. L. Lesiecki and W. A. Guillory, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 2247.
- [Han83] Handbook of Chemistry and Physics, "A. Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data", CRC Press. Inc (64th Edition), Boca Raton. Florida (1983-1984).
- [Han91] G. Hancock and D. E. Heard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 1039.
- [Han03] G. Hancock and V. Haverd, *Phys. Chem. and Chem. Phys.*, 5 (2003) 2369.
- [Har79] J. L. Hardwick and D. M. Ramsay. *J. Mol. Espectroscopy*, 76 (1979) 492.
- [Hei95] P. Heinrich and F. Stuhl, *Chem. Phys.*, 199 (1995) 105.
- [Her50] G. W. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules", 2nd Ed. Van Nostrand, Princerton, 1950.
- [Her66] G. W. Herzberg, "Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules" D. Van Nostrand, Princeton, 1966.
- [Her89] I. P. Herman, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1323.
- [Hir05] H. Hiramatsu and T. Kitagawa, *Biochem. and Biophys. Acta*, 1735 (2005) 100.
- [Hua04a] C. Huang, D. Zhao, L. Pei, C. Chen and Y. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, 389 (2004) 230.
- [Hua04b] C. Huang, Z. Zhu, Y. Xin, L. Pei, C. Chen and Y. Chen, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 2225.
- [Hul02] M. Huleihel, V. Erukimovitch, M. Talyshinky, M. Karpasas, *Appl. Spectrosc*, 56 (2002) 6405.
- [Ise71] R. N. Isenor and M. S. Richardson, *Appl. Phys. Lett.*, 18 (1971) 224.
- [Ise73] N. R. Isenor, V. Merchant, R. S. Hallsworth and M. S. Richardson, *Can. J. Phys.*, 51 (1973) 1091.
- [Ish83] Y. Ishikawa, S. Arai, H. Yamazaki, Y. Hama, *Appl. Phys. B*, 32 (1983) 85.
- [Iva90] M. Ivenco, D. K. Evans, R. D. McApiline, G. A. McRae and A. B. Yamashita, *Spectrochim. Acta.*, 46A. (1990) 635.
- [Jac88] M. E. Jacox, *J. Phys. Chem.*, Ref. Data, 17, (1988) 269.
- [Jal83] W.A. Jalenak, N. S. Nogar, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 816.
- [Joh73] G. R. Johnston and D. Price, *Dyn. Mass Spectrom.* 3 (1973) 183.
- [Kar87] R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama-Rao and J. P. Mittal, *Spectrochim. Acta* 43A (1987) 165.
- [Kat81] S. Kato and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 6285.
- [Kay97] R. D. Kay and L. M. Raff, *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 1007.
- [Kel93] G. H. Keller and M. M. Manak, *DNA probe*, *Stokholm Press*, 1993.

- [Kep96] R. Kepa, R. Para, M. Rytel and M. Zachwieja, *J. Molec. Spectr.*, **178** (1996) 189.
- [Kie88] J. H. Kiefer, K.I. Mitchell, R. D. Kern and J. N. Yong, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 677.
- [Kie90] J. H. Kiefer, W. A. Von Drasek, *Int. J. Chem. Kinet.*, **22** (1990) 747.
- [Kie07] W. Kiefer, *J. Raman. Spectrsc.*, **38** (2007) 1538.
- [Kim03] N. J. Kim, D. H. Paik and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 6930.
- [Kin79] D. S. King, P. K. Schenck, J. C. Stephenson, *J. Molec. Spectr.*, **78** (1979) 1.
- [Kin82] D. S. King, ‘‘Infrared Multiphoton Excitation and Dissociation’’. *Adv. Chem. Phys.*, **73** (1982).
- [Kni89] D. S. Knight, W. B. White, *J. Mater. Res.*, **4** (1989) 385.
- [Kny78] I. N. Knyazev, V. S. Letokhov and V. V. Lobko., *Opt. Commun.*, **25** (1978) 337.
- [Kom86] K. L. Kompa, H. Lambrecht, H. Schröder, A. A. Puretzky, V. V. Tyakht, *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) 2020.
- [Kom03] P. L. Komarov, M. G. Burzo, G. Kaytaz, and P. E. Raad, *Microelectron J.*, **34** (2003) 1115.
- [Kos06] P. V. Koshliakov, S. R. Gorelik, E. N. Chesnokov, A. V. Vorabiev and A. K. Petrov, *Appl. Phys. B*, **84** (2006) 529.
- [Kre01] R. V. Krems, N. Markovic, A. A. Buchachenko and S. Nordholm, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 1249.
- [Kum89] A. Kumar, R. K. Vatsa, P. D. Naik, K. V. S. Rama-Rao and J. P. Mittal, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1989) 639.
- [Kum92] A. Kumar, R. K. Vatsa, P. D. Naik, K. V. S. Rama Rao and J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **200** (1992) 283.
- [Kum93] A. Kumar, R. K. Vatsa, P. D. Naik. K. V. S. Rama Rao and J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **208** (1993) 385.
- [Kun02] S. Kunsági-Máté, E. Végh, G. Nagy and L. Kollár, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 6319.
- [Kun04] S. Kunsági-Máté, E. Végh, G. Nagy and L. Kollár, *Chem. Phys. Lett.*, **388** (2004) 84.
- [Lar76] D. M. Larsen, N. Bloembergen, *Opt. Comun.*, **17** (1976) 254.
- [Lar83] M. Larsson and P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 2270.
- [Laz96] J. L. Lazewsky, P. D. Crane and D. S. Edwards, *Radiopharmaceuticals Wiley Intersciencie*, 1996.
- [Law01] P. A. Laws, B. D. Hayley, L. M. Anthony and J. M. Roscoe, *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 1830.
- [Law02] P. A. Laws and J. M. Roscoe, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 3128.



- [Lee02] Y. J. Lee, N. W. Song and S. K. Kim, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 5582.
- [Lee05] K. -S. Lee, K. W. Lee, T. K. Kim, R. Rayoo and K. -H. Jung, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 034308.
- [Leo82] S. R. Leone, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11** (1982) 953.
- [Leo89] S. R. Leone, *Acc. Chem. Res.*, **22** (1989) 139.
- [Les77] M. L. Lesiecki and D. A. Guillory, *Chem. Phys. Lett.*, **66** (1977) 4317.
- [Les78] M. L. Lesiecki and W. A. Guillory, *J. Chem. Phys.*, **69** (1978) 4572.
- [Let89] V. S. Letokhov (Ed.), "*Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules*", Adam Hilger (1989).
- [Li92] Z. Li and J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 878.
- [Lip76] J. H. Loppiatt and D. E. Wells, *Dyn. Mass Spectrom.*, **4** (1976) 273.
- [Lin01] S. -R. Lin, S. -C. Lin, Y. C. Lee, Y. -C. Chou, I. -C. Chen and Y. -P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 7396.
- [Liu01] D. K. Liu, L. T. Letendre and H. -L. Dai, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 1734.
- [Lla07] I. Llamas-Jansa, C. Jäger, H. Mutschke and Th. Henning, *Carbon*, **45** (2007) 1542.
- [Lok99] V. N. Lokman, A. N. Petin, E. A. Raybov and V. S. Letokhov, *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 11293.
- [Lup87] D. W. Lupo and M. Quack, *Chem. Rev.*, **87** (1987) 181.
- [Luq92] J. Luque, J. Ruiz and M. Martín, *Laser Chem.*, **13** (1992) 1.
- [Luq97] J. Luque, W. Juchmann and J. B. Jeffries, *J. Appl. phys.*, **82** (1997) 2072.
- [Lus77] F. M. Lussier and J. I. Steinfeld, *Chem. Phys. Lett.*, **50** (1977) 175.
- [Lus78] F.M. Lussier, J. I. Steinfeld and T. F. Deustch, *Chem. Phys. Lett.*, **58** (1978) 277.
- [Mak98] A. A. Makarov, I. Y. Petrova, E. A. Raybov and V. S. Letokhov, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 1438.
- [Maq03] K. Maquelin, C. Kirschner, L. P. Cho-Smith, N. A. Ngo-Thi, V. Vreewijk, M. Stammler, H. P. Endtz, H. A. Bruining, D. Naumann, G. P. Puppels, *J. Clin. Microbiol.*, **41** (2003) 324.
- [Mai95] G. J. Mains, L. M. Raff and S. A. Abrash, *J. Chem. Phys.*, **99** (1995) 2752.
- [Mar92] M. Martín, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **66** (1992) 263.
- [Mat05] P. Mathi, A. K. Nayak, V. Parthasarathy and S. K. Sarkar, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **196** (2005) 187.
- [McI82] J. G. Mclaughlin, M. Poliakoff and J. J. Turner, *J. Mole. Stru.*, **82** (1982) 51.
- [McR90a] G. A. McRae, A. B. Yamasita and J. W. Goodale, *J. Chem. Phys.*, **92** (1990) 5997.
- [McR90b] G. A. McRae, D. K. Evans and J. W. Goodale, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 1689.

- [Med02] P. Meden, M. Kind and F. Stuhl, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 2757.
- [Mer84] T. P. Mernagh, R. P. Cooney and R. A. Johnson, *Carbon*, **22** (1984) 39.
- [Mes79] I. Messing, C. M. Sadowski and S. V. Filseth, *Chem. Phys. Lett.*, **66** (1979) 95.
- [Mil82] C. M. Miller, J. S. McKillop and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 2390.
- [Min05] Y. -K. Min, T. Yamamoto, E. Kohda, T. Ito and H.-O Hamaguchi, *J. Raman Spectrosc.*, **36** (2005) 73.
- [Mor93] Y. Mori, and T. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, (1993) 1043.
- [Mor00] V. Z. Mordkovich, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 2813.
- [Mor02] C. Morrell, C. Breheney, V. Haverd, A. Cawley and G. Hancock, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 11121.
- [Mun05] C. M. Muntean, L. Dostál, R. Misselwitz and H. Welfle, *J. Raman Spectrosc.*, **36** (2005) 1047.
- [Mur92] K. K. Murray, C. L. Morter and F. R. Curl, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 5047.
- [Nie50] J. R. Nielsen, H. H. Klaassen and D. C. Smith, *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) 812.
- [Nip80] W. S. Nip, P. A. Hackett, C. Willis, *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 932.
- [Nis82] N. Nishi, H. Shinohara and I. Hanazaki, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 246.
- [Oka87] T. Okada, T. Nishigoori, Y. Kajiyama and M. Maeda, *Appl. Phys. B*, **44** (1987) 175.
- [Ott70] C. Ottinger and R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.*, **5** (1970) 243.
- [Ouj96] M. Oujja, J. Ruiz, R. de Nalda and M. Castillejo, *Laser Chem.* **16** (1996) 207.
- [Pan96] R. Pan and L. M. Raff, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 8085.
- [Pár06] A. Páramo, A. Canosa, S. D. Le Picard and I. R. Sims, *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 3121.
- [Pol02] J. Pola, M. Santos, L. Díaz, K. Jursikova, Z. Bastl, J. Bohacek, R. Fajgar, M. Urbanova, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 1519.
- [Pre86] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press (1986).
- [Pri05] L. C. Prinsloo, N. Wood, M. Loubser S. M. C. Verryyn and S. Tiley, *J. Raman Spectrosc.*, **36** (2005) 806.
- [Pus95] K. K. Pushpa, A. Kumar, R. K. Vatsa, P. D. Naik, K. A. Rao, J. P. Mittal, V. Parthasarathy and S. K. Sarkar, *Chem. Phys. Lett.*, **240** (1995) 489.
- [Pus97] K. K. Pushpa, A. Kumar, P. D. Naik, K. A. Rao, V. Parthasarathy, S. K. Sarkar and J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **279** (1997) 172.
- [Pus04] K. K. Pushpa, A. Kumar, P. D. Naik and A. V. Sapre, *Indian J. of chem.*, **43A** (2004) 481.

- [Qui78a] C. R. Quick, Jr and C. Wittig, *Chem. Phys.*, 32 (1978) 75.
- [Qui78b] C. R. Quick, Jr And C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, 69 (1978) 4201.
- [Qui80] C. R. Quick, Jr. and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 1694.
- [Rad85] A. A. Radzig and B. M. Smirnov, "Atomic Reference Data on Atoms, Molecules and Ions", Springer-Verlag, Berlin 1985.
- [Rah01] A. Rahaman and L. M. Raff, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 2156.
- [Rai89] G. A. Raiche, D. R. Crosley and R. A. Copeland, *Am. Inst. of Phys. Proc.*, 191 (1989) 758.
- [Ran00] C. J. Randall, C. Murray and K. J. McKendrick, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 461.
- [Rei79a] C. Reiser, F. M. Lussier, C. C. Jensen, J. I. Steinfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 350.
- [Rei79b] H. Reisler, M. Mangir and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 2109.
- [Rei80a] H. Reisler, M. S. Mangir and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 829.
- [Rei80b] H. Reisler, M. S. Mangir and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 2280.
- [Rei81] H. Reisler and C. Wittig (Eds.), *Advances in Chemical Physics*, Vol. 47, Wiley New York, 1981. Pages 679.
- [Ren89] K. J. Rensberger, J. B. Jeffries and D. R. Crosley, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 2174.
- [Rin84] C. A. Rinaldi, S. I. Lane, J. C. Ferrero, *Int. J. Chem. Kin.*, 26 (1984) 214.
- [Roc74] S. D. Rockwood, *Chem. Phys.*, 10 (1974) 453.
- [Roh88] E. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 6103.
- [Ron81] A. M. Ronn, S. A. Rice (Eds.), *Advances in Chemical Physics*, Vol. 47, Wiley New York, 1981. pages 661.
- [Ron97] K. D. Ronald, L. M. Raff, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 1007.
- [Ruf00] T. Ruf, R. W. Henn, M. Asen-Palmer, E. Gmelen, H. Cardena, H. -J. Pohl, G. G. Devyatych, P. G. Sennikov: *Solid State Comm.*, 115 (2000) 243.
- [Rya89] E. A. Ryabov and V. S. Letokhov, "Laser Spectroscopy of Highly Vibracionally Excited Molecule", Adam Hilger, New York, 1989, P.55.
- [Sab76] M. J. Sabety-Dzvonik, R. J. Gody and W. M. Jackson, *Chem. Phys. Lett.*, 44 (1976) 131.
- [Sai79] K. Saito, T. Yokubo, T. Fuse, H. Tahara, O. Kondo, T. Higashihara and I. Murakami, *Chem. Soc. Jpn.*, 52 (1979) 3507.
- [Sai98] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Nanotubs* (Imperial College Press, London 1998).

- [Sak92] T. Sakka, M. Iwasaki and Y. Ogata, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (1992) 3129.
- [Sak02] T. Sakka, K. Saito and Y. Ogata, *Appl. Surf. Sci.*, **197-198** (2002) 246.
- [Sal02] A. Salman, V. Erukimovitch, M. Talyshinky, S. Mordechai, M. Huleihel, *Biopolymers*, **67** (2002) 406.
- [Sal03] A. Salman, J. Ramesh, V. Erukimovitch, M. Talyshinky, S. Mordechai, M. Huleihel, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **55** (2003) 141.
- [Sam99] B. Samoudi, L. Díaz, M. Oujja and M. Santos, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **142** (1999) 1.
- [San02] M. Santos, L. Díaz and J. Pola, *J. Photochem. Photobiol. A*, **152** (2002) 17.
- [San06] M. Santos, L. Díaz, M. Urbanová, D. Pokorná, Z. Bastl, J. Subrt and J. Pola, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, **76** (2006) 178.
- [San07a] M. Santos, L. Díaz, M. Urbanová, D. Pokorná, Z. Bastl, J. Subrt and J. Pola, *J. Photochem. Photobiol. A*, **188** (2007) 399.
- [San07b] M. Santos, L. Díaz, J. Pola, *J. Organometallic Chemistry*, **692** (2007) 3841.
- [San88] R. K. Sander, J. J. Tiee, C. R. Quick and R. J. Romero, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 3495.
- [Sar87] S. K. Sarkar, V. Parthasarathy, K. V. S. Rama Rao and J. P. Mittal, *J. Photochemistry*, **37** (1987) 1.
- [Sar05a] S. K. Sarkar and V. Parthasarathy, *Res. Chem. Intermed.*, **31** (2005) 235.
- [Sar05b] S. K. Sarkar, *Indian J. of Chem.*, **44A**, (2005) 49.
- [Sch72] A. Schultz, H. W. Cruse and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **57** (1972) 1354.
- [Sch88] H. V. Schwarz and B. Schramm, *Chem. Phys. Lett.*, **143** (1988) 71.
- [Sch99] M. Schnaiter, Th. Henning, H. Mutschke, B. Kohn, M. Ehbrecht and F. Huidken, *The Astrophys. J.*, **519** (1999) 687.
- [Sch07] T. W. Schmidt and G. B. Bacskey, *J. Chem. Phys.*, **127** (2007) 234310.
- [Sen05] M. Sendova, V. Zhelyaskov, M. Scalera and M. Ramsey, *J. Raman Spectrosc.*, **36** (2005) 829.
- [Sil02] M. L. Silva, M. P. Jakobson and Z. Duan, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 7939.
- [Sim85] T. B. Simpson, J. G. Black, I. Burak, E. Yablonovitch and N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 628.
- [Smi05] G. P. Smith, C. Park, J. Schneiderman and J. Luque, *Combust. and Flame.*, **141** (2005) 66.
- [Sol03] T. E. Solling, C. Kötting and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 10872.

- [Sor97] O. Sorkhabi, V. M. Blunt, H. Lin, D. Xu, J. Wrobel, R. Price and W. M. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 9842.
- [Sri03] R. Srinivasan, V.A. Lobastov, C.-Y. Ruan, A. H. Zewail, *Helvetica Chimica Acta*, **86** (2003) 1763.
- [Sta85] G. Stark and S. P. David, *Z. Phys. A.*, 321 (1985) 75.
- [Ste79] J. C. Stephenson, D. S. King, M. F. Goodman and J. Stone, *J. Chem. Phys.*, **70** (1979) 4496.
- [Ste84] J. C. Stephenson, J. A. Blazy and D. S. King, *Chem. Phys.*, **85** (1984) 31.
- [Sud79] Aa. S. Sudbo, P. A. Schultz, E. R. Grant, Y. R. Shen and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **70** (1979) 912.
- [Sud80] Aa. S. Sudbo, P. A. Schultz, E. R. Grant, Y. R. Shen and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 4985.
- [Suz99] T. Suzuki and N. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 2042.
- [Tam94] M. A. Tamor and W. C. Vassell, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 3823.
- [Taf65] E. A. Taft and H. R. Philipp, *Phys. Rev. A*, **138** (1965) 197.
- [Tan02] Xiaofeng Tan, Diatomic, *a spectral simulation program for diatomic molecules on Windows Platforms*, Release 1.02 (2002). <http://jhunix.hcf.jhu.edu/~xt1/Diatomic.html>
- [Tan07] A. Tanabashi, T. Hirao, T. Amano and P. F. Bernath, *The Astroph. J. Supplement Series*, **169** (2007) 472.
- [Tar77] D. C. Tardy and B. S. Rabinovitch, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 369.
- [Tob94] J. D. Tobiason, A. L. Utz and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 1108.
- [Tom87] J. W. Thoman, J. I. Steinfeld, R. I. McKay and A. E. W. Knight, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 5909.
- [Tor94] J. A. Torresano, M. Santos and P. F. González-Díaz, *Laser Chem.*, **14** (1994) 217.
- [Tor96] J. A. Torresano and M. Santos, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 9726.
- [Tor97a] J. A. Torresano, M. Santos, *Chem. Phys. Lett.*, **277** (1997) 39.
- [Tor97b] J. A. Torresano, M. Santos, *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 2221.
- [Tui70] F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1126.
- [Urd88] R. S. Urdahl, Y. Bao and W. M. Jackson, *Chem. Phys. Lett.*, **152** (1988) 485.
- [Ure43] H. C. Urey, Project SAM Report, Columbia University, A-750 (1943).
- [Uze91] T. Uzer, *Phys. Rep.*, **199** (1991) 73.
- [Var99] F. Vargas and L. Nemes, *J. Molec. Struc.*, **481** (1999) 273.

- [Vat93] R. K. Vatsa, A. Kumar, P. D. Naik, K. V. S. Rama-Rao and J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **205** (1993) 133.
- [Wad80] N. Wada, P. J. Gaczi and S. A. Solin, *J. Non-Crist. Solids*, **35 & 36** (1980) 543.
- [Wag82-84] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall, *J. Chem. Chem. Ref. Data*, Vol. II, Suppl 2, (1982-1984).
- [Wal95] S. P. Walch and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 4975.
- [Wan05] H. Wang, Z. Zhu, S. Zhang, L. Pei and Y. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, **407** (2005) 217.
- [Wan90] Y. Wang, D. C. Alsmeyer and R. L. McCreery, *Chem. Mater.*, **2** (1990) 557.
- [Web00] W. H. Weber and R. Merlin, “*Raman Scattering in Materials Science.*” (Ed.), Springer (2000).
- [Wee99] S. Wee and S. M. Park, *Opt. Commu.*, **165** (1999) 199.
- [Wei58] H. B. Weissman, A. G. Meister and F. F. Cleveland, *J. Chem. Phys.*, **29** (1958) 72.
- [Wil02] B. A. Williams and J. W. Fleming, *Appl. Phys. B*, **75** (2002) 883.
- [Win02] L. Windhorn, T. White, J. S. Yeston, D. Proch, M. Motzkus, K. L. Kompa and W. Fub, *Chem. Phys. Lett.*, **357** (2002) 85.
- [Wit87] W. J. Witteman, “*The CO<sub>2</sub> laser*”, Springer Series in Optical Sciences 53, Springer Verlag (1987).
- [Wod89] A. M. Wodtke, E. J. Hints, J. Somorjai and Y. T. Lee, *Isr. J. Chem.*, **29** (1989) 383.
- [Xu06] B. Xu and Y. Lu, *J. Raman Spectrosc.*, **37** (2006) 1423.
- [Yok90] A. Yokohama, X. Zhao, E. J. Hinst, R. E. Continetti and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **92** (1990) 4222.
- [Yok04] A. Yokoyama, H. Ohba, M. Hashimoto, K. Katsumata, H. Akagi, T. Ishii, A. Ohya and S. Arai, *Appl. Phys. B*, **79** (2004) 883.
- [Yu79] M. H. Yu, H. Reisler, M. Mangir and C. Wittig, *Chem. Phys. Lett.*, **62** (1979) 439.
- [Yu80] M. H. Yu, M. R. Levy and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 3789.
- [Wol90] D. Wolf and H. Zacharias, *Chem. Phys. Lett.*, **174** (1990) 563.
- [Zac95] M. Zachwieja, *J. Molec. Spectr.* **170** (1995) 285.
- [Zac97] M. Zachwieja, *J. Molec. Spectr.* **182** (1997) 18.
- [Zar74] R. N. Zare and P. J. Dagdigian, *Science*, **185** (1974) 739.
- [Zew96] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 12701.